

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



## Abschlussbericht des Forschungsvorhabens

# " Alternative Anlagen- und Prozesstechnologien für Heterojunctionsolarzellen und deren Umsetzung in innovativem Zell- und Modulkonzept"

Akronym **INNOHET**

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme

Förderkennzeichen: **0325634B**

Projektlaufzeit: **01.10.2013 – 30.09.2017**

Zuwendungsempfänger: **Fraunhofer ISE**

Projektleiter: **Dr. Jochen Rentsch**  
Fraunhofer Institut Solare Energiesysteme (ISE)  
Heidenhofstraße 2, D-79110 Freiburg  
Tel.: 0761/4588-5199, Email: [jochen.rentsch@ise.fraunhofer.de](mailto:jochen.rentsch@ise.fraunhofer.de)

Berichterstattung: Anamaria Moldovan, Jochen Rentsch

Mitarbeit am Bericht: Laurent Kroely, Andreas Fischer, Jan Temmler, Torsten Geipel, Sebastian Nold, Lorenz Friedrich, Raphael Müller, Julia Kumm

Freiburg, März 2018

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 0325634B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den Autoren.

# Inhaltsverzeichnis

I.	Kurze Darstellung .....	4
<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde... ..</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Wissenschaftlich-technischer Stand zu Beginn des Vorhabens .....</b>	<b>7</b>
	4.1 Nasschemische Konditionierung.....	7
	4.2 Abscheidetechnologie für Heterojunction-Solarzellen.....	8
	4.3 Amorphes/Mikrokristallines Silicium und alternative Passivierschichten	13
	4.4 Zell- und Modulkonzepte basierend auf Heterojunctionstechnologie ....	19
<b>5</b>	<b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....</b>	<b>21</b>
II.	Eingehende Darstellung .....	22
<b>1</b>	<b>Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele .....</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....</b>	<b>136</b>
<b>3</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....</b>	<b>137</b>
<b>4</b>	<b>Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans .....</b>	<b>137</b>
<b>5</b>	<b>Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....</b>	<b>138</b>
<b>6</b>	<b>Veröffentlichung der Ergebnisse .....</b>	<b>138</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>139</b>

# I. Kurze Darstellung

## 1 Aufgabenstellung

Die Zielsetzung wurde in der Vorhabenbeschreibung wie folgt definiert:

Im Rahmen des Projektes INNOHET soll ein neuartiges Fertigungskonzept sowie die dazugehörige Anlagentechnologie zur Herstellung von kristallinen Silicium Heterojunctionsolarzellen und –modulen entwickelt werden. Die für die Heterojunctionstechnologie charakteristische schlanke Prozesskette soll durch die weitere Minimierung von Handhabungsschritten innerhalb eines integrierten Anlagenkonzeptes weiter verbessert werden. Das Anlagenkonzept basiert im Wesentlichen auf dem Einsatz von Inlineverfahren, dies bedingt unter anderem auch die Entwicklung von innovativen Inline-Texturierungs- und Reinigungsverfahren für monokristalline Siliciumwafer. Mittels alternativer Schichtsysteme sollen zudem bekannte Limitierungen der funktionalen Schichten klassischer Heterojunctionsolarzellen überwunden werden. Im Bereich der Metallisierung soll der Einsatz von PVD Verfahren für die Vorder- und Rückseitenkontaktierung nicht nur eine elektrische Verbesserung der eigentlichen Kontakteigenschaften bewirken, sondern gleichzeitig auch der Gesamtmetallverbrauch der Zelle drastisch reduziert werden, da dies einen der wesentlichen Kostentreiber heutiger Solarzellenkonzepte darstellt.

Für die industrielle Umsetzung der neuartigen Technologie muss des Weiteren die Entwicklung angepasster Verbindungs- und Verschaltungstechnologien zur Modulintegration berücksichtigt werden. Im Projekt sollen hier verschiedene neuartige Ansätze zur Zellverbindung untersucht werden, die im Wesentlichen auf einer flächig verteilten Kontaktierung vieler dünner Verbindungsdrähte mit der Solarzelle basiert.

Mit Hilfe dieser Innovationen in der Anlagen- und Prozesstechnologie sollen am Ende des Projektes Heterojunctionsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von 22% auf großflächigen n-typ Siliciumwafern (156x156 mm<sup>2</sup>) bzw. 21% auf großflächigen p-typ Wafern gefertigt werden können. Beim Übergang von der Zelle ins Modul soll aufgrund der neuartigen Verbindungs- und Verschaltungstechnologie der Wirkungsgradverlust auf Werte kleiner 1,5 % (absolut) reduziert werden.

Die industrielle Umsetzung eines solchen Fertigungskonzeptes soll somit Stromgestehungskosten von kleiner 0,10 €/kWh für Installationen in Mitteleuropa ermöglichen.

Der Verbund bestand aus den Anlagenherstellern SINGULUS Technologies AG, SINGULUS Stangl Solar GmbH und ACI EcoTec GmbH sowie dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), wobei ACI EcoTec vor Aufnahme der Arbeiten bedingt durch Insolvenz aus dem Projektverbund ausscheiden musste. Die Kompetenzen der unterschiedlichen Partner sind komplementär und tragen somit gemeinsam zu einer erfolgreichen Gesamtentwicklung im Projekt bei.

Zur strukturierten Bearbeitung der verschiedenen Themen wurde das Projekt in 5 Arbeitspakete mit teilweise mehreren Unterarbeitspaketen gegliedert:

- AP 1 Projektleitung
- AP 2 Begleitende ökonomische Evaluation des Modul- und Fertigungskonzepts
- AP 3 Prozesskomponenten
- AP 4 Entwicklung Zellprozesse und Herstellung von Modulen
- AP 5 Technologiekomponenten und Anlagenkonzept

Die Arbeitspakete wurden in Kooperation mit den Projektpartnern SINGULUS Technologies AG sowie SINGULUS Stangl Solar GmbH bearbeitet. Die experimentellen Arbeiten am Fraunhofer ISE wurden soweit möglich bzw. sinnvoll auf Pilotanlagen im Photovoltaik Technologie Evaluations Center (PV-TEC) durchgeführt. Ein Großteil der experimentellen Arbeiten wurde durch am Fraunhofer ISE beschäftigte Doktoranden, Diplomanden, Masteranden, Bacheloranden sowie wissenschaftliche Hilfskräfte durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise ist dem Abschnitt II zu entnehmen.

## **2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde**

Der Weltmarkt für Photovoltaikmodule wurde in den vergangenen Jahren mehr und mehr durch asiatische, vor allem chinesische, Solarzell- und Modulhersteller dominiert, die mit enormem Wachstumstempo und sehr niedrigen Verkaufspreisen ihrer Produkte die internationale Konkurrenz, auch die europäische bzw. deutsche, mehr und mehr verdrängen. Noch halten deutsche PV-Produktionsanlagenhersteller einen großen Anteil am Weltmarkt, der aber in Gefahr ist, da auch in diesem Bereich die asiatische Konkurrenz aufholt.

Für die deutsche PV-Produktionsanlagen-Industrie bedeutet der derzeitige Übergang von klassischen Aluminium-Back-Surface-Field-Solarzellen (Al-BSF-Solarzellen) sowie rückseitig passivierten PERC-Zellen (passivated emitter and rear -Zellen) hin zu höher effizienten Solarzellenkonzepten mit selektiven passivierten Kontakten wie z.B. Silizium Heterojunction (SHJ) Solarzellen oder Solarzellen mit Tunneloxid passivierten Kontakten (TOPCon) eine große Chance zum Absatz neuer Produktionsanlagen. Ein Großteil der für den Übergang zu den höher effizienten Solarzellen nötigen Produktionsanlagen wurde und werden wiederum in Deutschland hergestellt.

Dennoch lässt sich eine weiter erstarkende PV-Produktionsanlagen-Industrie in Asien, insbesondere China und Korea, erkennen. Es ist zu erwarten, dass der Produktionsanlagenbau in Asien Marktanteile aufgrund der geographischen Nähe zu den Volumenproduktionsstätten gewinnen wird und damit dem deutschen und europäischen Anlagenbau zunehmend Konkurrenz machen wird.

### **3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Projekt wurde im Rahmen des 6. Energieforschungsprogramms der Bundesregierung „Forschung für eine umwelt-schonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“ durch die Projektpartner SINGULUS Technologies AG, SINGULUS Stangl Solar GmbH und Fraunhofer ISE beantragt und zum 1.10.2013 begonnen.

## 4 Wissenschaftlich-technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Nachfolgend wird der Stand der Technik in den für dieses Projekt relevanten Teilbereichen kurz dargestellt, die Lücken aufgezeigt und die angestrebten Ansätze motiviert werden.

### 4.1 Nasschemische Konditionierung

Da sich bei Hetero-Solarzellen der pn-Übergang an der Oberfläche des kristallinen Siliciums befindet, muss die Reinigung der Oberfläche spezifische Kriterien erfüllen.

Eine Einlagerung von Metallen in die Grenzschicht muss verhindert werden, um eine Rekombination der Ladungsträger in der Raumladungszone zu vermeiden. Der Emitter wird bei der Hetero-Solarzelle durch eine dünne a-Si:H(n/p)-Schicht (5-10 nm) gebildet, die im PECVD-Verfahren abgeschieden wird. Diese soll möglichst störungsfrei aufwachsen können. Daher sollten sich keine Partikel an der Oberfläche befinden und die Oberfläche bestenfalls atomar glatt sein. Zusätzlich hat sich eine native Oxidschicht an der kristallinen Silicium-Oberfläche als besonders störend erwiesen, so dass vor der Abscheidung die Oberfläche homogen wasserstoffterminiert sein sollte.

Die zu reinigende Silicium-Oberfläche bei hocheffizienten Hetero-Solarzellen besteht aus invertierten Pyramiden, die in einem vorangehenden Texturschritt prozessiert wurden. Die Flanken der Pyramiden weisen eine  $\langle 111 \rangle$  - Kristallorientierung auf. Da Oxidierung und Ätzen von Silicium-Oberflächen je nach Kristallorientierung unterschiedlich verläuft, muss bei der Auswahl der Reinigungsverfahren besonders auf ihre Eignung für  $\langle 111 \rangle$  - Oberflächen geachtet werden. Zudem haben sich Pyramidenstrukturen als besonders anfällig für die Anlagerung von im Reinigungsprozess gebildeten Salzen erwiesen, die sich nachteilig auf den nachfolgenden Abscheideprozess auswirken können [1].

Ausgehend von den Erkenntnissen aus der Halbleiterindustrie wurden im Bereich der Hetero-Solarzellen angepasste Reinigungen entwickelt. Die konventionellen Reinigungsmethoden führen zu einer hohen Dichte von Grenzflächendefekten. Die neu entwickelten Reinigungsmethoden basieren auf einer RCA Grundreinigung und anschließenden, materialspezifischen Zusatzschritten. Diese basieren auf  $\text{NH}_4\text{F}$  und HF und hinterlassen eine atomar glatte, H-terminierte Oberfläche. Das bei der RCA Reinigung entstandene nasschemische Oxid wird zunächst mit reiner  $\text{NH}_4\text{F}$  Lösung abgeätzt, anschließend werden die Wafer gespült und chemisch geglättet. Dafür werden die Wafer entweder mit einer Mischung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder in heißem DI  $\text{H}_2\text{O}$  [2] ein weiteres Mal aufoxidiert und anschließend mit  $\text{NH}_4\text{F}$  oder HF abgeätzt. Auf  $\langle 111 \rangle$  Silicium-Oberflächen zeigt insbesondere eine Behandlung mit heißem DI  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{F}$  gute Ergebnisse in Bezug auf Defektdichte an der Grenzfläche und der Rauheit der Silicium-Oberfläche [3]. Auch die Stabilität der H-Terminierung wurde durch diesen Zusatzschritt deutlich erhöht. Allerdings führt eine Anwendung von  $\text{NH}_4\text{F}$  -haltigen Lösungen zur Bildung von Ammoniumsalzen, die sich von texturierten Silicium-Oberflächen nicht durch Spülen entfernen lassen [4]. Daher zeigen texturierten Silicium-Oberflächen bessere Ergebnisse hinsichtlich der Defektdichte wenn das letzte nasschemische Oxid mit HF

abgeätzt wird. Insgesamt zeigen Hetero-Solarzellen deutlich bessere Ergebnisse bezüglich der Leerlaufspannung, des Füllfaktors und des Wirkungsgrads, wenn sie zusätzlich zur RCA Reinigung nasschemisch geglättet wurden [5].

Viele Veröffentlichungen beschäftigen sich seit Mitte 1990 mit dem Einfluss von metallischen und organischen Verunreinigungen auf dem Silicium-Wafer. Der Effekt von metallischen Verunreinigungen im Silicium-Bulk, sowie das Getterverhalten ist z. B. gut beschrieben von Istratov [6].

Andere Gruppen beschäftigen sich mit dem Reinigungseffekt von neuartigen Reinigungsbädern in Bezug auf die metallischen Verunreinigungen. Chemla [7] untersucht den Reinigungseffekt von Cu in chloridhaltige Lösungen. Die Verwendung von Additiven im SC1-Becken wird von Martin [8] bearbeitet. Abbadie [9] untersucht die Kupferentfernung in HF-basierten Lösungen. Die IMEC-Gruppe um Mertens et. al untersuchen die Reinigung von Halbleitern und entwickeln eigene Reinigungen (IMEC-Clean) [10].

Für die Spurenanalyse auf der Oberfläche stehen verschiedene analytische Möglichkeiten offen. Für die Bestimmung von metallischen Verunreinigungen können Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) oder Kombinationen aus Vapor Phase Decomposition (VPD) mit induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (ICPMS) oder mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) verwendet werden. Man erreicht mit diesen Charakterisierungsmethoden Nachweisgrenzen bis zu  $10^9$  at/cm<sup>2</sup>. Organika können mit dem Fourier Transform Spectrometer (FTIR), Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer (TOF SIMS) oder mit einem Thermal Desorption Analysis Gaschromatographen (TDA MS) bestimmt werden.

Die Anlagerung von Verunreinigung aus den nasschemischen Lösungen an die Waferoberfläche ist noch relativ schlecht untersucht. Es gibt verschiedene Ansätze, die die Anlagerung der Verunreinigungen aus der nasschemischen Lösung an die Waferoberfläche beschreiben können. Loewenstein beschreibt die Anlagerung der Metall-Ionen auf Silicium-Oberflächen mit dem nasschemischen Gleichgewicht zwischen den Ionen-Konzentratione [11]. Oder aber man betrachtet die Ablagerung der metallischen Verunreinigungen an Silicium-Oberflächen über die Redoxpotentiale. Diese elektrochemische Reaktion wird von der Forschungsgruppe um Ohmi untersucht [12]. Mit diesen beiden Ansätzen ist es möglich, ein chemisches Modell zu beschreiben, mit dem eine Aussage über die Reinheit der verwendeten Chemikalien getroffen werden kann. Daraus können dann die möglichen Einflüsse auf die nachfolgenden Prozesse in der Solarzellenproduktion ermittelt werden.

## **4.2 Abscheidetechnologie für Heterojunction-Solarzellen**

Zur Abscheidung amorpher Siliciumschichten wird im Allgemeinen die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) eingesetzt. Der CVD Prozess findet in einer Vakuumkammer mit definierter Atmosphäre statt, in welche die Proben über Schleusensysteme eingebracht werden. Häufigstes Prozessgas dafür ist Silan (SiH<sub>4</sub>) zur Erzeugung von hydriertem intrinsischem amorphem



Silicium a-Si:H(i). Zur Erzeugung dotierter a-Si-Schichten werden Dotiergase wie z. B. Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) für n-dotiertes a-Si (a-Si:H(n)) und Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) für p-dotiertes a-Si (a-Si:H (p)) zugesetzt.

Um qualitativ hochwertige Schichten für Heterojunctionsolarzellen abscheiden zu können, müssen zwei physikalische Anforderungen an die Grenzfläche erfüllt werden: Zum einen eine niedrige Defektdichte an der Grenzfläche selbst (entscheidend ist hierbei die vorangehende nasschemische Oberflächenkonditionierung), zum anderen eine niedrige Defektdichte innerhalb der ersten Atomlagen der abgeschiedenen Schicht.

Häufig werden solche Schichten mit Hilfe von plasmaunterstützter CVD (PECVD) abgeschieden. Dabei werden die Prozessgase im Plasma über Stoßprozesse angeregt, ionisiert und dissoziiert. Die Art der Plasmaanregung kann durch verschiedene Formen elektrischer Energieübertragung realisiert werden. Sie unterscheiden sich unter anderem durch die bei der Abscheidung auftretenden Ionenenergien, durch die Plasmadichte und damit auch durch die mögliche Abscheiderate. Hohe Ionenenergien können eine Schädigung der Substratoberfläche hervorrufen.

Für die Grenzfläche bzw. die ersten abgeschiedenen Atomlagen sind daher der Zündvorgang des Plasmas und auch die Art der Plasmaanregung entscheidend. Im Plasma angeregte Teilchen dürfen die Grenzfläche nicht schädigen, eine Beschleunigung der Teilchen auf die Oberfläche darf zudem nicht zu Stress in den abgeschiedenen Schichten führen. Im Folgenden wird ein kurzer Einblick in verschiedene CVD Verfahren zur Erzeugung von a-Si:H Schichten gegeben.

#### Parallelplatten (PP) PECVD

Mit Hilfe einer an zwei parallelen Elektroden angelegten Wechselspannung wird das Prozessgas durch beschleunigte Elektronen ionisiert und dissoziiert. Dabei werden jedoch auch geladene Teilchen auf die Substratoberfläche beschleunigt, wodurch diese geschädigt werden kann. Die Wafertemperatur kann unabhängig von der Plasmatemperatur eingestellt werden. Die angelegte Wechselspannung liegt typischerweise bei 13,56 MHz, es gibt jedoch auch Ansätze mit höheren Anregungsfrequenzen, um den Ionenbeschuss der Substratoberfläche während der Abscheidung zu verringern.

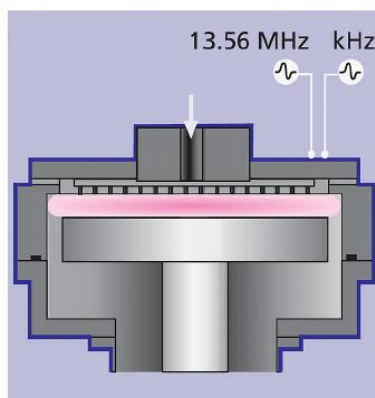


Abbildung 1: Schematischer Querschnitt eines Parallelplatten-Plasmaquellenaufbaus

## Induktiv gekoppelte Plasma (ICP) PECVD

Der Aufbau eines induktiv gekoppelten Plasmaquellenaufbaus (engl. Inductively coupled plasma – ICP) ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Plasma wird in einem von einer Spule umgebenem Raum erzeugt. Mit der Spule wird dem Plasma die Energie von einem Leistungsgenerator zugeführt. Durch einen solchen Aufbau kann der Ort der Plasmaerzeugung vom Bereich der Schichtabscheidung getrennt sein.

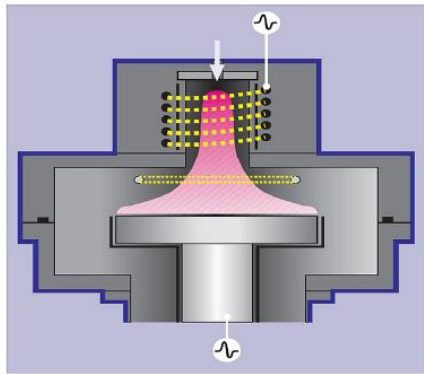


Abbildung 2: Schematischer Querschnitt eines ICP-Plasmaquellenaufbaus

Die erzielbaren Abscheideraten konventioneller ICP-PECVD-Methoden sind in etwa vergleichbar mit der von PP-PECVD.

Auch in der Beschichtungsanlage SINGULAR von SINGULUS Technologies werden ICP-PECVD-Quellen eingesetzt, die einige Vorteile für die Abscheidung von qualitativ hochwertigen Schichten zeigen. Die Ionenenergie eines ICP-Plasmas liegt mit typischerweise  $< 30$  eV unterhalb der Sputtergrenze und ist unabhängig von der Plasmaleistung. Dadurch lassen sich Schichtdefekte durch den Einfluss von hochenergetischen Ionen sowie die Kontamination der abgeschiedenen Filme durch Kammermaterial vermeiden.

In der SINGULAR Anlage wird das Plasma durch eine Hochfrequenz-Wechselspannung bei 13.56 MHz angeregt, wobei in der Quelle ein Prozessdruck zwischen  $5 \times 10^{-3}$  mbar und  $5 \times 10^{-2}$  mbar herrscht. Eine typische Anregungsleistung von 5 kW führt zu hohen Abscheideraten, z.B. 4 nm/s für sehr gut passivierendes  $\text{SiN}_x$ , was höher ist als die typischen PP-PECVD-Abscheideraten.

In Abbildung 3 wird der schematische Aufbau der ICP Quelle gezeigt, die in der SINGULAR verwendet wird.

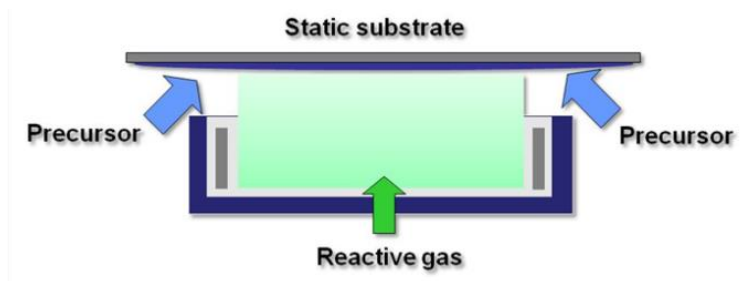


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der ICP-PECVD-Quelle in der SINGULAR

Dieser Aufbau vereint die Vorteile eines direkten mit denen eines sog. "Remote" Plasmas. Wie in Abbildung 3 dargestellt, ist der Einlass des schichtbildenden Gases (Precursor, z. B.  $\text{SiH}_4$  oder TMAI) von dem des Reaktivgases (z. B.  $\text{NH}_3$  or  $\text{N}_2\text{O}$ ) getrennt. Das Reaktivgas bildet ein Plasma aus, das in direktem Kontakt zum Substrat steht. Die große Anzahl an Ionen mit niedriger kinetischer Energie führt dazu, daß zusätzliche Energie in die Oberfläche der wachsenden Schicht deponiert wird, wodurch die Oberflächenmobilität der Atome bzw. Moleküle verbessert und Defekte reduziert werden. Das schichtbildende Gas (Precursor) wird nah am Substrat in den Bereich des Plasmas eingelassen. Durch diesen "Downstream"-Ansatz kann eine hohe Ausnutzung des Precursors (z.B. TMAI) erreicht werden.

#### Mikrowellen (MW) angeregte PECVD

Bei der Anregung der Prozessgase mit Mikrowellenstrahlung werden niederenergetische Ionen erzeugt, da die Beschleunigung auf die Substratoberfläche durch eine Potentialdifferenz gering ist. Dadurch ist das Aufbringen amorpher Siliciumschichten mit geringer Schädigung der Oberfläche respektive der abgeschiedenen Schicht möglich. Die Abscheiderate bei derartig erzeugten Plasmen ist im Vergleich zu PP-PECVD in etwa eine Größenordnung höher. Die Frequenz zur Anregung des Plasmas liegt typischerweise bei 2,45 GHz.

Das übliche Beschichtungsverfahren für die transparenten leitfähigen Schichten (TCO - Transparent Conductive Oxide) ist die Kathodenzerstäubung (engl. Sputtern), eine physikalische Dampfabcheidungsverfahren (PVD, Physical Vapour Deposition). Daneben kommen auch CVD-Verfahren zur Herstellung der TCO-Schichten zum Einsatz.

Die Metallschichten zur Kontaktierung der Solarzellen werden konventionell per Siebdruck von Metallpasten aufgebracht. Auch mittels thermischen Verdampfens im Vakuum und Sputtern, beides PVD-Methoden, können Metallschichten abgeschieden werden. Diese beiden Verfahren werden im Folgenden kurz beschrieben

#### Kathodenzerstäubungsverfahren (Sputtern)

Bei der Kathodenzerstäubung handelt es sich um ein Verfahren, bei dem Atome mittels beschleunigter Ionen eines angeregten Plasmas aus einem Targetmaterial herausgeschlagen werden und sich gegenüber des Targets auf der zu beschichtenden Oberfläche niederschlagen (entweder in

ihrer ursprünglichen (nicht-reaktiv) oder in einer modifizierten Form (reaktives Sputtern), siehe Abbildung 4).

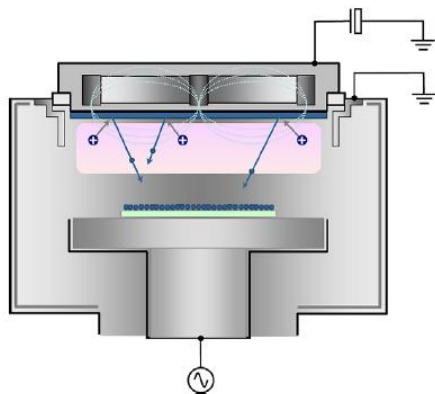


Abbildung 4: Schematischer Querschnitt einer Kathodenzerstäubungsquelle

Der Sputtervorgang startet, sobald eine negative Spannung am Targetmaterial angelegt wird und das Plasma zündet. Positive geladene Ar-Ionen aus dem Plasma werden zum negativ geladenen Target hin beschleunigt und schlagen dortdurch Stoßkaskaden oberflächennahe Atome bzw. kleine Cluster oder Moleküle aus dem Kristallverbund heraus. Für leitende Targetmaterialien wird typischerweise eine Gleichspannungsquelle (DC-Sputtern), für nicht-leitende Targetmaterialien auch eine gepulste oder Wechsellinienquelle (z. B. RF-Sputtern) eingesetzt. Durch ein Magnetfeld können beim sogenannten Magnetron-Sputtern die Plasmadichte und damit der Ionisierungsgrad lokal erhöht und dadurch eine höhere Abscheiderate erzielt werden.

### Aufdampfen

Im Vergleich zum Sputtern können durch Aufdampfen erheblich höhere Abscheideraten erzielt werden, wodurch sich dieses Verfahren insbesondere für dickere Metallschichten anbietet.

Klassische Verdampfer werden in Form einer Durchlaufanlage gebildet, d.h. das Substrat bewegt sich über eine dampfende Quelle hinweg. Die Schichtdicke ergibt sich aus der Geschwindigkeit des Substrates, die Schichtgleichmäßigkeit stellt sich in Bewegungsrichtung automatisch ein, und wird quer zur Bewegung durch eine entsprechende Anordnung von Quellen bewirkt. Allerdings liegen die Materialausbeuten dieser Anlagen nur etwa bei 50 %. Geringe Materialausbeuten vermindern auch die Maschinenverfügbarkeit. Der Materialanteil, der nicht auf dem Substrat abgeschieden wird findet sich als Fehlbeschichtung in der Prozesskammer wieder, die Prozesskammer wird verschmutzt. Existierende Verdampfer müssen somit nach einigen Betriebsstunden gestoppt und gereinigt werden, was ihre Verfügbarkeit weit unter 75 % drückt. Auch die Verwendung von Schattenmasken zum Aufdampfen strukturierter Metallgeometrien ist in klassischen Verfahren kritisch zu bewerten, da diese ebenfalls schnell zuwachsen und gereinigt werden müssen.

### 4.3 Amorphes/Mikrokristallines Silicium und alternative Passivierschichten

Silicium Hetero Junction (SHJ) Solarzellen haben bereits im Labormaßstab sehr hohe Wirkungsgrade von 24,7 % erreicht<sup>1</sup>. Auch im industriellen Maßstab ist bereits ein Wirkungsgrad von 21,6 % erreicht worden<sup>2</sup>. Es besteht jedoch noch großes Potential zur weiteren Steigerung der Energiekonversion, unter anderem durch die im Folgenden beschriebenen Möglichkeiten.

Wasserstoffreiche amorphe Siliciumschichten repräsentieren im Bereich der Heterojunction-Solarzellen die Standardtechnologie zur Erzeugung der Emitter bzw. der Oberflächenpassivierung. Eine Passivierschicht zur Besetzung der Oberflächenstörstellen des Siliciumkristalls in SHJ Solarzellen ist notwendig, um eine offene Klemmenspannung von über 700 mV zu erreichen [13]. Ein Beispiel für eine passivierte SHJ Solarzelle ist die sogenannte HIT® Zelle von Panasonic, ehemals Sanyo, wobei die Oberflächenpassivierung durch wasserstoffreiches intrinsisches amorphes Silicium (a-Si:H(i)) erreicht wird. Trotzdem gibt es einige inhärente Schwächen dieser Schichten, wie etwa die geringe Leitfähigkeit und die starke Lichtabsorption, die bei einer notwendigen Schichtdicke von ca. 4 nm [14], nicht vernachlässigbar sind. Dies führt mit zunehmender a-Si(i) Schichtdicke zu einer sinkenden Kurzschlussstromdichte der Hetero-Solarzelle, was insgesamt zu einem unerwünschten Leistungsverlust führt.

Ein Ansatz zur Verringerung dieser Verluste, ist die Verwendung von Schichten mit geringer Lichtabsorption zur Verbesserung der Kurzschlussstromdichte. Dies lässt sich mit Schichten die eine höhere optischen Bandlücke aufweisen, wie etwa amorphes Siliciumoxid (a-SiO<sub>x</sub>:H), realisieren. Über die Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs, Sauerstoffs oder aber auch Wasserstoffs kann man die optischen und auch elektrischen Eigenschaften des Materials gezielt optimieren. Eine weitere Alternative ist die Verwendung von sehr dünnen hochpassivierenden Tunnelschichten, die eine drastische Verringerung der elektrischen als auch optischen Verluste bedeuten würde.

#### Mikrokristallines Silicium (µc-Si)

Die Verwendung von mikrokristallinem Silicium und Siliciumverbindungen bietet die Möglichkeit, leitfähigere Schichten, als es amorphes Silicium ist, herzustellen. Die Schichten können bereits mikrokristallin abgeschieden werden, oder durch einen Hochtemperaturschritt aus amorphen Schichten erzeugt werden. Der Vorteil des Hochtemperaturschrittes ist, dass Dotierstoffe aus der Schicht ausdiffundieren können und so die Grenzfläche innerhalb des hochdotierten Bereiches liegt, was die Grenzflächenrekombination stark verringern kann.

Mikrokristallines Silicium (µc-Si:H) ist ein heterogenes Material, dass aus kristallinen Körnern (typischerweise 10 bis 50 nm Durchmesser), amorphem Material und aus Korngrenzen zusammengesetzt ist. Das Wachstum ist dynamisch abhängig von der Substratoberfläche, daß

---

<sup>1</sup><http://www.solarserver.de/solar-magazin/nachrichten/aktuelles/2013/kw07/panasonic-erreicht-247-wirkungsgrad-mit-hit-solarzelle.html>

<sup>2</sup> <http://eu-solar.panasonic.net/en/products/n-240-n-235>

heißt, das sich das Material während der Abscheidung ändert: die ersten Nanometer sind oft amorph (in der Literatur ist dies die kritische, so-genannte Saatschicht) und danach bildet sich die kristalline Phase aus. Eine andere Schwierigkeit ist, dass mikrokristallines Silicium kein standardisiertes Material ist. So werden zum Beispiel sowohl Schichten mit 10% kristallinen Anteil als auch Schichten mit 95% kristallinen Anteil „mikrokristalline Schichten“ genannt, obwohl sie sehr unterschiedliche Eigenschaften haben. Deswegen sind Vergleiche mit Ergebnissen aus der Literatur oft schwierig.

Mikrokristallines Silicium bietet zahlreiche Vorteile gegenüber amorphem Silicium. Aufgrund seines indirekten Valenz zu Leitungsbandüberganges ist die Lichtabsorption viel niedriger. Zusätzlich tritt keine oder fast keine lichtinduzierte Degradation auf (Staebler-Wronski Effekt) und es besitzt eine höhere Temperaturstabilität, die für den Metallisierungsschritt wichtig ist. Man definiert die Dotiereffizienz als den Quotient aus der Anzahl elektrisch aktiver Fremdatome zu den gesamt eingebauten Fremdatomen. Da das Material geordnet ist, kann die Dotiereffizienz bis zu einem Faktor 20 höher als in amorphem Silicium. In Folge der besseren Leitfähigkeit verringert sich der Serienwiderstand und auch hinsichtlich des (p) Schicht / TCO Kontakts könnte dies ein interessanter Vorteil sein.

Der Wachstumsmechanismus von mikrokristallinem Silicium ist noch Gegenstand aktueller Forschung, aber ein entscheidender Parameter ist die Wasserstoffverdünnung, genauer gesagt, das Verhältnis von atomarem Wasserstoff zu den schichtbildenden Spezies.

Die erste Herausforderung dieser Schicht ist die oben-genannte Saatschicht. So eine Übergangsschicht muss vermieden werden, da Zellen mit solcher amorpher Saatschicht schlechte S-förmige I-V Kurven haben. Es ist gezeigt worden, dass hohe Ionenenergien am Anfang der Abscheidung hilfreich sind, um eine solche Schicht zu vermeiden. Ob eine unabhängige RF-Anregung des Carriers von Vorteil sein könnte, sollte deswegen untersucht werden. Die zweite Herausforderung ist, die initiale intrinsische amorphe Schicht und die Grenzflächenpassivierung während der  $\mu\text{c-Si:H}$  Abscheidung nicht zu zerstören. Daher ist ein Kompromiss zu finden zwischen einer zu niedrigen Wasserstoffverdünnung bzw. RF-Leistung, was zu einer amorphen Saatschicht führen kann, und einer zu hohen Wasserstoffverdünnung bzw. RF-Leistung, was wiederum zu einer Rekristallisation der initialen amorphen Phase und somit zu Epitaxie führen kann.

Für die Optimierung des Schichtwachstums wird das Plasma mittels optischer Emissionsspektroskopie charakterisiert werden. Die Übergangszeit nach der Plasmazündung, während der die chemische Komposition des Plasmas nicht stabil ist, soll so kurz wie möglich sein.

Die dünnen  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten werden mit spektraler Ellipsometrie, Infrarot Absorption (FTIR), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Raman Spektroskopie charakterisiert. Dickere Schichten werden mittels Dunkelleitfähigkeitsmessungen, Röntgendiffraktion (XRD), Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und Hall-Effekt Messungen charakterisiert. Von den zwei letzten Messmethoden kann die Gesamtzahl der Fremdatome bzw. die Elektron- und Löcherdichte gemessen, und somit die Dotiereffizienz berechnet werden.

## Nieder-lichtabsorbierende Schichten

Durch die Beimischung von geeigneten Fremdatomen in amorphes Silicium ist es möglich Nieder-lichtabsorbierende Schichten zu erzeugen. Sie alle zeichnen sich insbesondere durch höhere Bandabstände aus, was auch hauptverantwortlich für die geringere Lichtabsorption ist. Jedoch geht damit auch der größte Nachteil dieser Art Schichten einher, nämlich die geringere thermisch induzierte elektrische Leitfähigkeit. Eine aus der Literatur bekannte Anwendung ist z. B. amorphes hydrogenisiertes Siliciumoxid ( $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ). Durch die Erhöhung von Sauerstoff während der Schichterzeugung ist es möglich die Bandlücke von  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  stark zu erhöhen (s. Abbildung 5, links), womit jedoch auch eine Abnahme der Dunkelleitfähigkeit verbunden ist (s. Abbildung 5, rechts) [15]. Die Verringerung der Lichtabsorption durch die Zugabe von Sauerstoff ist in Abbildung 6 zu sehen.

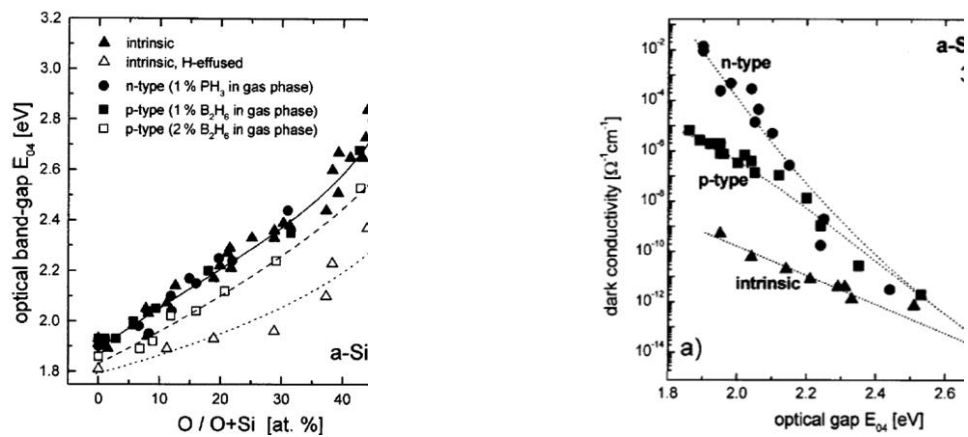


Abbildung 5: Veränderung der optischen Bandlücke  $E_{04}$  mit Zunahme des Sauerstoffgehalts (links) und die damit einhergehende Verringerung der Dunkelleitfähigkeit (rechts) für i-, p- und n-dotiertes  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  [15].

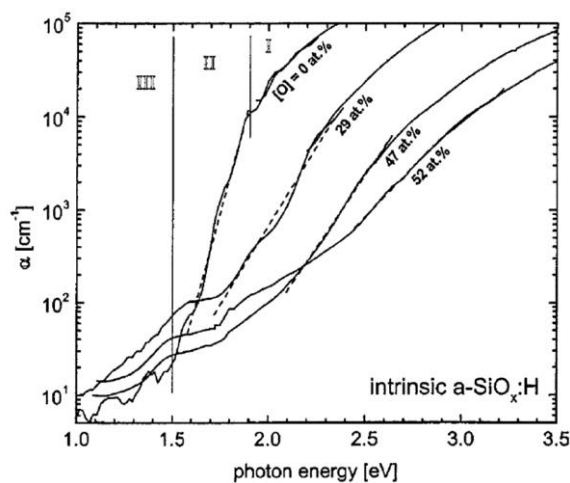


Abbildung 6: Veränderung der Lichtabsorption  $\alpha$  mit Zunahme des Sauerstoffgehalts für intrinsisches  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  [15].

Die Passivierqualität und die thermische Belastbarkeit kann durch die Zugabe von Sauerstoff, wie durch Einsele et al. [16] berichtet, gesteigert werden (s. Abbildung 7). Bei einem Sauerstoffgehalt von 3,2 % sind die Ladungsträgerlebensdauer und deren thermische Stabilität maximal.

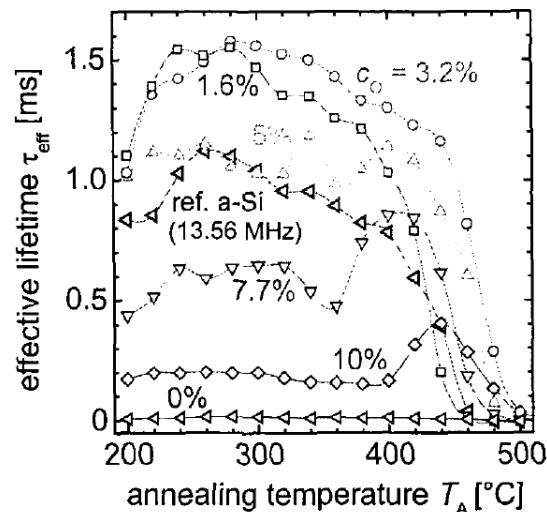


Abbildung 7: Effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$  für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen  $c_O$  bei subsequenter 1-minütiger thermischer Belastung der Temperatur  $T_A$  [16].

### Tunnel Passivierschichten

Eine weitere Alternative besteht darin, die Oberflächenpassivierung mittels einer wenigen Atomlagen dicken, dielektrischen Schicht bereitzustellen. Diese Art Schichten sind zwar elektrisch gesehen Isolatoren, jedoch besteht die Möglichkeit eines Ladungstransportes über Tunnelmechanismen durch Potentialbarrieren.

Bei der Verwendung von bspw. sehr sauerstoffreichen  $\text{SiO}_x$  Schichten (für  $x \rightarrow 2$ ) ist der durch Lichtabsorption zu erwartende Stromverlust vernachlässigbar gering, da die Bandlücke im Bereich von 9 eV liegt. Die Herausforderung liegt darin, kontrolliert sehr dünne, geschlossene Schichten mit geringer Oberflächenzustandsdichte ( $D_{it}$ ) zu erzeugen. In Abbildung 8 sind Simulationen der I-V-Kennlinien von Silicium Heterojunction Solarzellen mit polykristallinem Si(p) Emitter bei verschiedenen Tunneloxiddicken gezeigt [17]. Es ist ein drastischer Einbruch des Füllfaktors bei einer Erhöhung der Oxiddicke von 12 auf 15 Å zu beobachten. Dies ist auf eine geringere Tunnelwahrscheinlichkeit durch die am Heteroübergang lokalisierte Potentialbarriere zurückzuführen, womit der Serienwiderstand der Solarzelle sehr hoch wird.



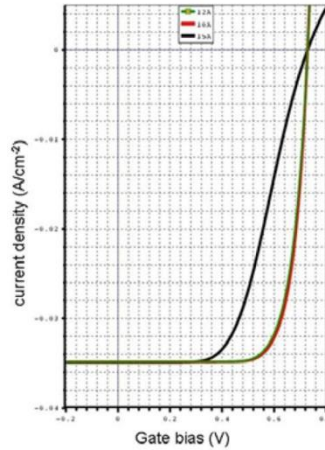


Abbildung 8: Screenshot Simulation von I-V-Kennlinien von SHJ Solarzellen mit poly-Si(p) Emitter und verschiedenen dicken Tunneloxidschichten (10, 12 und 15 Å) [17]

Ein grundsätzlich ähnliches Verhalten ist auch bei Tunnelschichten aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) zu erwarten, da die Bandlücke ähnlich wie für  $\text{SiO}_x$  bei ca. 8,8 eV liegt und  $\text{Al}_x\text{O}_y$  damit auch ein Isolator ist. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch in der eingebauten, ortsfesten Ladung ( $Q_{it}$ ) der Schicht. Während  $\text{SiO}_x$  positive ortsfeste Ladungen enthält, besitzt  $\text{Al}_x\text{O}_y$  negative ortsfeste Ladungen. Dieser Unterschied gibt auch den Anwendungsbereich der unterschiedlichen Tunnelpassivierungsschichten vor. Während Schichten mit positiver ortsfester Ladung vorzugsweise für n-Typ Heterokontakte geeignet sind, bieten sich solche mit negativen ortsfesten Ladungen als Tunnelschichten für p-Typ Heterokontakte an (s. Abbildung 9).

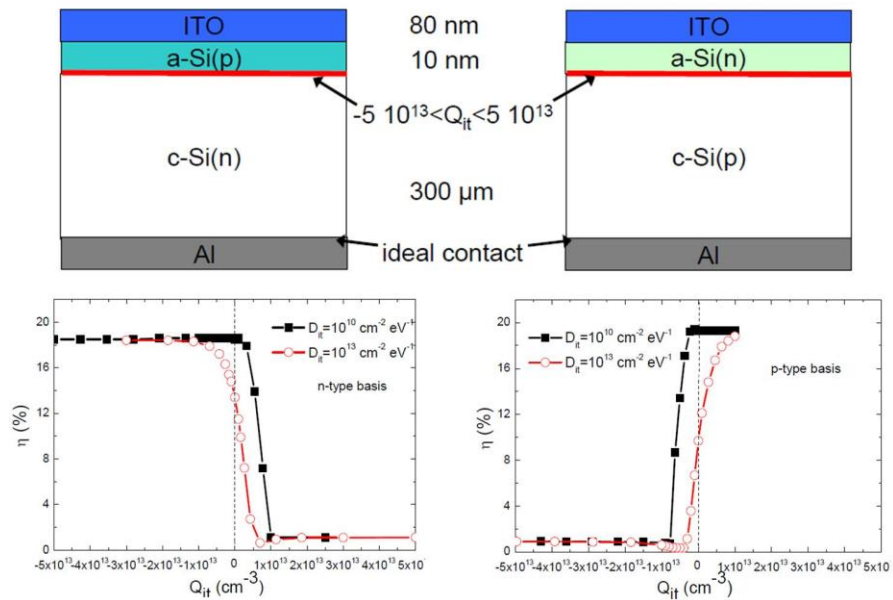


Abbildung 9: AFORS-HET Simulation der Effizienz von SHJ Solarzellen mit p- und n-Typ Basis bei verschiedenen ortsfester Ladungsdichte ( $Q_{it}$ ) bei zwei Oberflächenzustandsdichten ( $D_{it}$ ) [17].

Alternative Emitter -  $\mu\text{c-Si:H(p+,n+)}$  und  $\text{a-SiO}_x\text{:H(p+,n+)}$

SHJ Solarzellen mit mikrokristalliner Emitter- und BSF-Schicht wurden bereits erfolgreich im Labormaßstab hergestellt (s. Abbildung 10) [18,19].

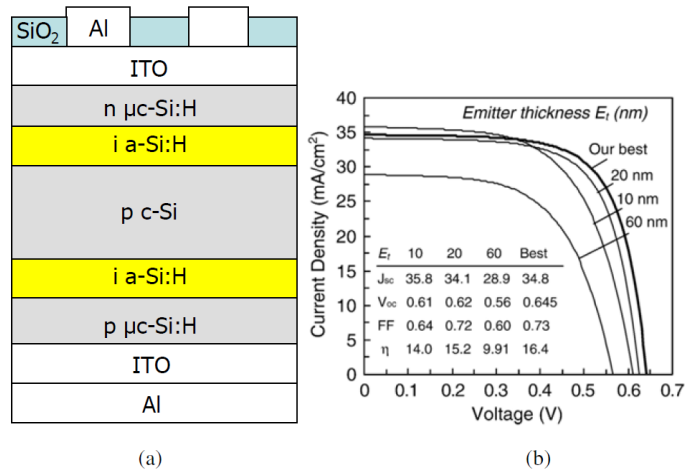


Abbildung 10: Struktur und I-V-Kennlinien von SHJ Solarzellen mit multikristallinem Emitter und BSF [18,19]

Es wurde gezeigt, dass mit dieser Art Emitter eine hohe Passivierungsqualität erreicht werden kann. So wurden mit symmetrischen Strukturen mit 10 nm (i) a-Si:H und 20 nm (p)  $\mu\text{c-Si:H}$  auf ca.  $3 \Omega \text{ cm}$  n-Typ FZ c-Si Substrat, eine implizierte  $V_{oc}$  von 730 mV und eine effektive Ladungsträgerlebensdauer von 2,4 ms (bei einer Überschuss Minoritätsträgerdichte von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) erreicht.

Eine Herausforderung bei der Herstellung dieser Schichten ist, die kristalline Struktur durch den zusätzlichen Einbau von Fremdatomen beizubehalten. Ein Ansatz besteht darin, die Frequenz des elektrischen Feldes zur Erzeugung des Plasmas zu erhöhen (13,56 MHz auf VHF), um einen hohen kristallinen Anteil mit starker Dotierung zu erhalten.

Sehr hochdotierte Schichten können die Bandverbiegung im Substrat stark erhöhen und damit die Rekombinationsgeschwindigkeit an der c-Si Oberfläche drastisch reduzieren, womit auch die Bedingung einer exzellenten Oberflächenpassivierung keine notwendige mehr sein muss.

Hochdotierte kristalline Schichten können des Weiteren als niederohmiger Tunnelkontakt zu n-Typ TCO (Transparent Conductive Oxide) dienen [20]. Eine Zelleffizienz von bis zu 21 % auf p-Typ Substrat mit diffundiertem Vorderseitenemitter und einem (i) a-Si:H / (p) a-Si:H / (p)  $\mu\text{c-Si:H}$  / (n) ZnO Rückkontakt wurden damit erreicht.

Ebenfalls ist es möglich, dotierten Schichten Sauerstoff beizumischen. Damit ist eine Veränderung der optischen Eigenschaften mit dem  $\text{SiH}_4$  zu  $\text{CO}_2$  Gasverhältnis möglich, womit bereits eine Zelleffizienz von 17,8 % im Labormaßstab erreicht wurde [21]. Obwohl Sauerstoff als Donator in einer kristallinen Siliciummatrix agiert, können auch  $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$  Schichten mit Boratomen p-dotiert

werden, wie bereits erfolgreich für Dünnschichtsolarzellen gezeigt wurde [22]. Hier zeigte sich, dass sich Silicium- bzw. sauerstoffreiche, voneinander getrennte Regionen bilden [22] und durch das Kristallwachstum senkrecht zur Substratoberfläche, kann die Leitfähigkeit entlang der Kristalle bis zu 3 Größenordnungen größer sein als die Leitfähigkeit parallel zum Substrat. Dadurch ist jedoch eine hohe laterale Leitfähigkeit der darüber liegenden TCO Schicht notwendig.

Ein Beispiel für eine SHJ Solarzellen mit alternativer Passivier-, Emitter- und BSF-Schicht aus a-SiO:H ist in Abbildung 11 zu sehen [23].

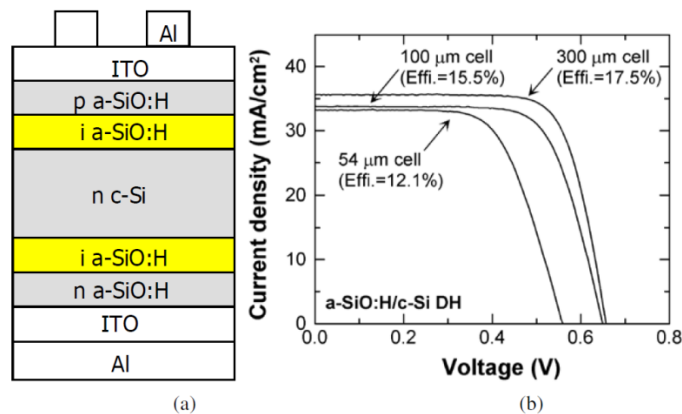


Fig. 2.12 a) Schematic structure of a heterojunction silicon solar cell fabricated at AIST and b) J-V characteristics of cells with different wafer thickness [9].

Abbildung 11: Struktur und I-V-Kennlinien von SHJ Solarzellen mit sauerstoffhaltigen i-, p-, und n-Typ Schichten [24].

#### 4.4 Zell- und Modulkonzepte basierend auf Heterojunctionstechnologie

Als Vorreiter bei der industriellen Nutzung dieses Konzeptes gilt die Firma SANYO, die bereits 1997 die ersten sogenannten HIT Solarzellen (HIT: Heterojunction with Intrinsic Thin layer) auf den Markt bringen konnte. Wirkungsgrade oberhalb 23% konnten hier auf grossflächigen Waferformaten in der Vergangenheit bereits demonstriert werden. Weiter kommerzialisiert werden soll die Technologie auch von Firmen wie Roth&Rau die seit letztem Jahr schlüsselfertige Solarzellenlinien zur Herstellung von Heterojunctionsolarzellen anbieten [25]. Die Herausforderungen bei der Herstellung der Heteroübergänge bestehen in der Optimierung der jeweiligen Grenzflächen zwischen dem kristallinen Substrat, der intrinsischen amorphen Zwischenschicht, den n- bzw. p-dotierten a-Si Schichten sowie dem transparenten leitfähigen Oxids (TCO). Verunreinigungen oder störende Oberflächenrauheiten können hier signifikante Verluste insbesondere in der Spannung der fertigen Solarzellen hervorrufen. Eine weitere Herausforderung besteht in der Minimierung von Absorptionsverlusten in den a-Si und TCO Schichten auf der Vorderseite sowie der Metallisierung dieser Solarzellen, die insbesondere bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Solarzellen mit gedruckten Pasten erfolgt. In diesem Bereich sind deutliche Verbesserungen notwendig, um den

spezifischen Widerstand der Pastensysteme bei niedrigen Prozesstemperaturen abzusenken. Wichtige Entwicklungsfelder in diesem Bereich sind Pasten mit sehr kleinen Partikeln, die bereits bei niedrigen Temperaturen versintern und Pasten mit Ersatzstoffen für Silber, um die Kosten weiter zu reduzieren.

Ein Entwicklungsziel der letzten Jahre in vielen Forschungsgruppen ist die Verlegung des pn-Heteroübergangs auf die Rückseite der Solarzelle, bis hin zur Entwicklung von reinen Hetero-Rückkontaktsolarzellen [26]. Hiermit kann erreicht werden, dass die Herausforderung durch das TCO auf der Vorderseite entfällt und auf der Rückseite kann der Heteroübergang auf einer planen Oberfläche angeordnet werden.

Konventionelle Module werden wie oben bereits beschrieben in Serie von der Vorderseite der einen Zelle auf die Rückseite der nachfolgenden Zelle verschaltet. Hier geht die Tendenz, um eine bessere Flächenverteilung der Serienwiderstände zu erreichen, auf eine größere Anzahl von Busbars. Ursprünglich war die Industrie hier mit 2 Busbars gestartet, zwischenzeitlich liegt der Standard bei drei Busbars und gerade bei Hochleistungszellen werden gegenwärtig bereits 5 Busbars eingesetzt. Der Nachteil dieser Erhöhung der Stromführenden Bahnen liegt ganz klar in der Erhöhung des abgeschatteten Bereiches auf der Zelle. Außerdem erhöhen sich die Schwierigkeiten im Bereich der Handhabung der entsprechend dünner werdenden Busbars und der zusammenschalteten Strings (String = Reihe von in der Regel 8 – 10 miteinander verschalteten Solarzellen). Standardmäßig erfolgt die Verschaltung bei dieser Technologie mit der Löttechnik. Hierbei werden aufgrund von Takt- und Temperaturanforderungen auch heute noch fast ausschließlich bleihaltige Lote verwendet. Eine Verschaltung mit elektrisch leitfähigem Kleber ist möglich, wird jedoch aus Kostengründen noch nicht gemacht. Auch sprechen Effizienzgründen dagegen, da der innerer Widerstand der Kontaktschicht aus dem Leitkleber höher ist als bei gelöteten Verbindungen.

Am Markt gibt es einen Solarmodulhersteller, der mit einer patentgeschützten Verbindungstechnik auf der Basis eines Draht-Folien-Verbundes die Solarzellen kontaktiert. Bei dieser Technik reduziert sich der Aufwand im Bereich der Pasten, da der Print für den Lötkontakt entfällt. Ein sehr großer Vorteil dieser Technik besteht in der Vielzahl der Kontaktpunkte zur Stromabführung, die gleichmäßig über die gesamte Zellfläche verteilt sind. Dies führt zu einer Reduktion der Serienwiderstände in der Zelle und letztendlich auch im Modul. Im Bereich dieser Technik ist das Patent des Solarmodulherstellers zu beachten.

Wenige Solarmodulhersteller am Markt setzen schon heute rückseitenkontaktierte Solarzellen in Ihren Modulen ein. Hierbei erfolgt die Kontaktierung auf der Rückseite der Solarzelle und eine Abschattung auf der Vorderseite durch die Kontakte erfolgt nicht mehr. Allerdings erfordert diese Art der Technologie einen erhöhten Aufwand in der Zellproduktion, da die Vorderseitenkontakte isoliert durch den gesamten Zellaufbau hindurch auf die Rückseite geführt werden müssen. Dieser Prozess ist prinzipiell mit hohen Prozesskosten und einer höheren Ausschussquote verbunden, da Punkte, an denen die Vorderseitenkontakte auf die Rückseite geführt werden mit einer idealen Isolierung umschlossen sein müssen, um Kurzschlüsse in der Zelle zu verhindern. Bei der Modulverschaltung werden heutzutage die Zellen bei fast allen Modulen in Reihe verschaltet (die Busbars auf der Vorderseite und die Busbars auf der Rückseite laufen in dieselbe Richtung – 180°

Laufriichtung) und dann außerhalb des Zellbereiches querverschaltet. Nur ein Solarmodulhersteller ist in der Lage Zellen auch in einem Winkel von 90° zueinander verdreht miteinander zu verschalten.

## **5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Neben der Kooperation mit den Projektpartnern SINGULUS Technologies AG, SINGULUS Stangl Solar GmbH erfolgte eine Zusammenarbeit mit den assoziierten Partnern Heraeus Noblelight GmbH und MKS Instruments Deutschland GmbH.

## II. Eingehende Darstellung

### 1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

#### Begleitende ökonomische Evaluation des Modul- und Fertigungskonzepts

Ziel des Arbeitspakets AP2 ist die Berechnung der Produktionskosten sowie der erzielbaren Stromgestehungskosten der im Rahmen dieses Projekts entwickelten alternativen Ansätze zur Produktion von Silicium Heterojunction (SHJ) Solarzellen und deren Verschaltung im Modul. Dazu wurde zu Beginn des Projekts damit begonnen, die Basis-Produktionsprozesse zur Herstellung ausgewählter SHJ Zellkonzepte in das am Fraunhofer ISE entwickelte Kostenkalkulationstool SCost zu implementieren.

Zunächst wurden in Abstimmung mit SINGULUS SHJ Zellkonzepte für die ökonomische Bewertung definiert, siehe Abbildung 12. Im Projektverlauf sollte anhand dieser Zellkonzepte das Kostenpotential der neu entwickelten Ansätze für SHJ Zellen mit den Kosten der derzeit industrieüblichen Zellkonzepte Al-BSF und PERC verglichen werden.

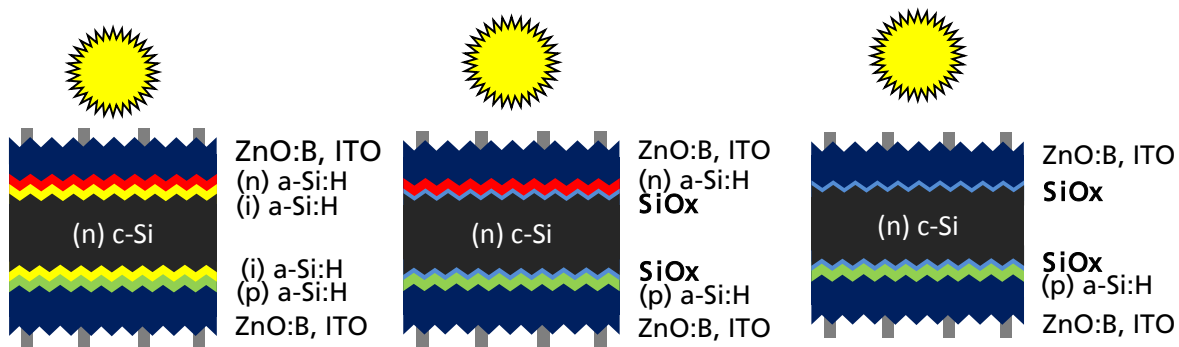


Abbildung 12: SHJ Zellkonzepte für die ökonomische Bewertung der SHJ Zellproduktion. Alle Konzepte basieren auf monokristallinem n-Typ Silicium Material mit rückseitigem Emitter (p-dotiertes a-Si:H) und nutzen mit Bor dotiertes Zinkoxid (ZnO:B) oder Indiumzinnoxid (ITO) als transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid (TCO). Zur Passivierung werden im Konzept links intrinsische a-Si Schichten ((i) a-Si:H), in den Konzepten mitte und rechts Siliciumoxid (SiO<sub>x</sub>) verwendet. Im Konzept rechts entfällt die n-dotierte, wasserstoffreiche a-Si Schicht. Darstellung ist nicht maßstabsgetreu.

Zur Kalkulation der Cost of Ownership (CoO nach SEMI E35-0307) dieser SHJ Zellkonzepte wurden Prozessfolgen nach dem Prozessfolgeschema in Abbildung 2 erstellt und in SCost modelliert. Im Einzelnen wurden in SCost Basisdaten für PECVD Prozesse zur Abscheidung von dotierten amorphen Silicium (a-Si) Schichten, Bor-dotierten Zinkoxid Schichten (ZnO:B) sowie die Verfahren

zur Erzeugung von Tunneloxid Schichten (SiOx) ergänzt. Zum Abschließen der Basisprozess-Modellierung in SCost werden bis zum Erreichen des Meilensteins 2.1 (PM 15) die PVD Prozesse zur Metallisierung der Rückseite und alternative Prozesse zur Abscheidung des transparenten, elektrisch leitfähigen Oxids (TCO) ergänzt.

Bifazial/Monofazial		Monofazial
Eingangstest		
Beidseitige Textur (batch)	Beidseitige Textur (batch)	Einseitige Textur (tbd)
	Einseitige Politur (inline)	
Beidseitige Reinigung (inline)		
Abscheidung Seite 1 (SINGULAR)		
Einseitiges Ätzen/Reinigung Seite 2 (inline)		
Abscheidung Seite 2 (SINGULAR)		
Metallisierung Rückseite		
Metallisierung Vorderseite		
Kontakte aushärten		
Zelltest- und sortierung		

Abbildung 2: Angenommenes Produktionsprozess-Schema SHJ Zellen für die ökonomische Bewertung der Zellproduktion

Eine der Zellfertigung anschließende, ökonomische Evaluation der Modulfertigungstechnologie wird die im Rahmen dieses Projekts entwickelte Zell- Verbindungstechnologie bewerten. Dazu wurde begonnen SCost um die entsprechenden Basisprozesse zum Kleben von Zellverbindern bzw. Multiwire zu ergänzen.

*MS 2.1 – Implementierung der Basis-Prozessdaten in Kostenkalkulationssoftware abgeschlossen (fällig im Juli 2015) wurde somit rechtzeitig erfüllt.*

Folgende Produktionsprozesse für SHJ Solarzellen stehen nun als Basisprozesse für das Kostenmodell einer Solarmodulproduktion zur Verfügung: Wafertest, Alkalische Texturierung, Alkalische Texturierung mit Ozon Reinigung, (i) a-Si Abscheidung (PECVD), (p) a-Si Abscheidung (PECVD), (n) a-Si Abscheidung (PECVD), NiV Sputtern (PVD), Ag Sputtern (PVD) Al Aufdampfen

(PVD), ITO Sputtern (PVD), AZO Sputtern (PVD), ITO Abscheidung (PECVD), AZO Abscheidung (PECVD), Ag Metallisierung (Siebdruck), Contact Curing, Zelltest.

Zusätzlich wurden für die Verbindungstechnologie im Modul entsprechende Basis-Produktionsprozesse für leitfähige Klebeverbindung und Niedertemperaturlöten ergänzt. Sämtliche weiteren Produktionsprozesse für die Herstellung von SHJ Modulen sind als Basisprozesse in SCost vorhanden. Außerdem wurden Materialpreise für eine Solarfabrik in Mitteleuropa ermittelt bzw. aktualisiert.

### **Ökonomische Optimierung der Al- Schicht für die rückseitige Metallisierung**

Als Basisprozess für die Optimierung der rückseitigen Metallisierung der SHJ Zelle wurde ein Schichtstapel aus 2  $\mu\text{m}$  Al und 100 nm NiV gewählt. Die Al Schicht stellt eine ausreichende Querleitfähigkeit bei einem 3 Busbar- Design der Zellverbindung sicher. Mit der NiV Deckschicht wird die Lötbarkeit der Metallisierung sichergestellt. Beide Schichten werden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) vollflächig abgeschieden, wobei Al thermisch aufgedampft und NiV mit einem Sputterprozess abgeschieden wird.

Eine Veränderung der Al Schichtdicke beeinflusst sowohl die Zelleffizienz (über die Änderung des Serienwiderstands) als auch die Prozesskosten für die Herstellung der Schicht. Der durch die Al Schicht entstehenden Zelleffizienzverlust  $\Delta\eta$  kann anhand des spezifischen Widerstands der Al Schicht  $\rho_{Al}$ , der Anzahl der Busbars  $b$ , der Stromdichte  $j_{mpp}$  und Spannung  $V_{mpp}$  am Arbeitspunkt der Zelle, der Kantenlänge der Zelle  $L_K$  berechnet werden [27,28]:

$$\Delta\eta = \frac{\rho_{Al} \cdot j_{mpp} \cdot L_K^2}{12 \cdot V_{mpp} \cdot b^2 \cdot d_{Al}} \cdot \eta \quad (1)$$



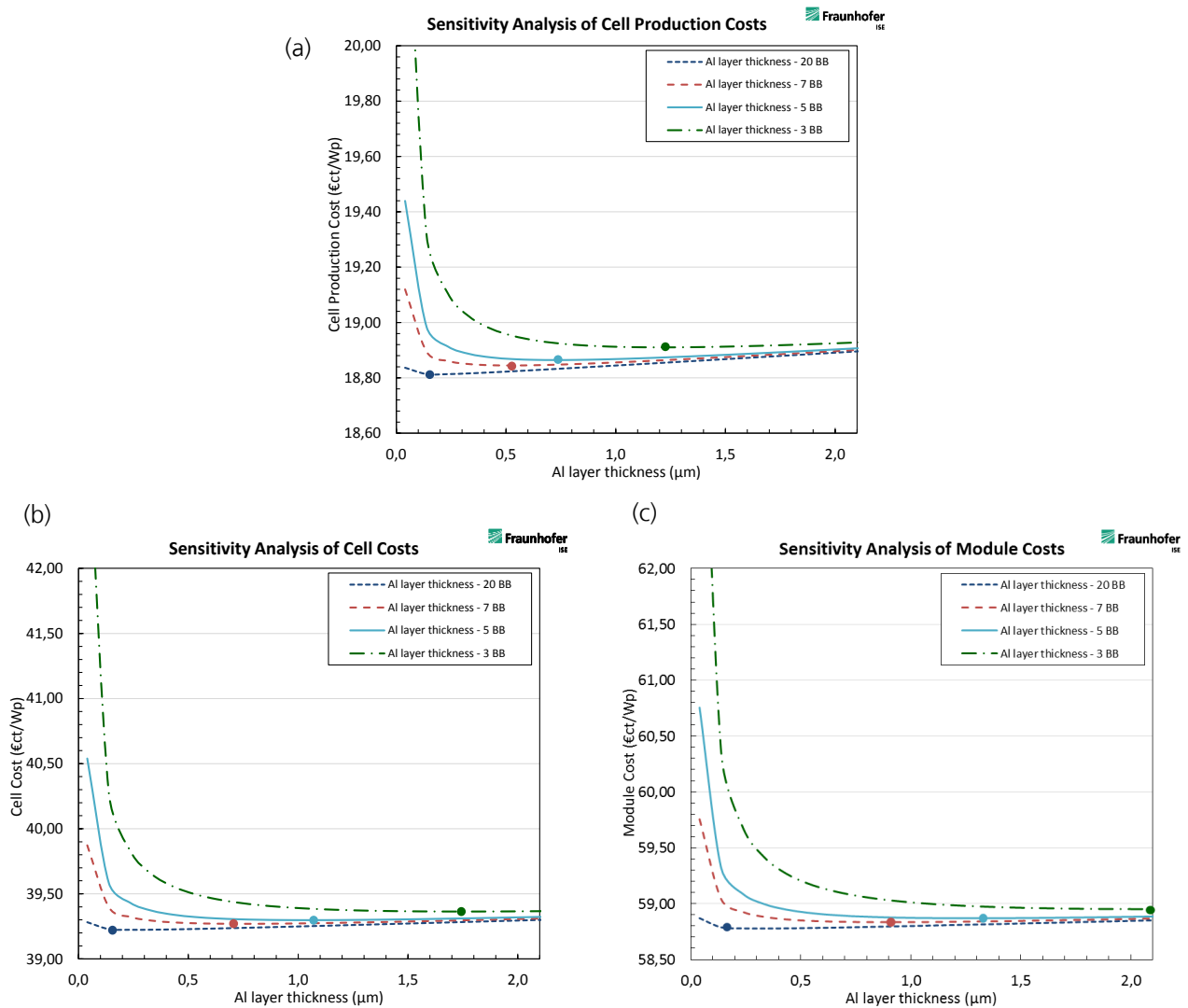


Abbildung 3 a) Einfluss der Al Schichtdicke auf die Zellproduktionskosten (exkl. Waferkosten) bei 3, 5, 7 und 20 Busbars. b) Einfluss der Al Schichtdicke auf die Zellkosten (inkl. Waferkosten) bei 3, 5, 7 und 20 Busbars. c) Einfluss der Al Schichtdicke auf die Modulkosten bei 3, 5, 7 und 20 Busbars. Die Punkte stellen die jeweiligen Kostenminima dar.

Zur Bestimmung der schichtdickenabhängigen Prozesskosten für die Al Abscheidung wurden die Materialkosten schichtdickenabhängig berechnet, die anderen Kostenarten (u.a. Kosten für Produktionsanlage, Gebäude und Infrastruktur, Personal, Elektrizität) als konstant angenommen. Der Einfluss der Al Schichtdickenänderung auf die Cost of Ownership (COO) der Wertschöpfungsstufen Zellproduktion, Zelle und Modul, ist in Abbildung 3 in €/ct/Wp dargestellt. Je mehr Busbars zur Verschaltung einer Zelle genutzt werden, desto geringer ist die optimale Al Schichtdicke, da der Einfluss der Leitfähigkeit der Al Schicht auf den Serienwiderstand und somit auf die Zelleffizienz abnimmt.

Die optimale Al Schichtdicke nimmt bei allen Busbar Designs von der Wertschöpfungsstufe „Zellproduktion“ über die Wertschöpfungsstufen „Zelle“ und „Modul“ zu, da sich eine Änderung der Zelleffizienz auf die Wattpeak-Kosten aller Wertschöpfungsstufen auswirkt, eine Änderung bei den Prozesskosten für die Al Abscheidung jedoch primär die Zellproduktionskosten beeinflusst.

### Kostenanalyse der transparent leitfähigen Oxidschicht (TCO)

Der Produktionsprozess zur Abscheidung der transparent leitfähigen Oxidschicht (TCO) ist ein Kostentreiber in der Produktion von SHJ Zellen. Dies ist vorwiegend auf den hohen Preis des meist hierfür eingesetzten Materials Indiumzinnoxid (ITO) zurückzuführen. Ein Ansatz zur Kostenreduktion bei der TCO Abscheidung ist der Ersatz von ITO mit dem kostengünstigen Material aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) bietet Kostensenkungspotential.

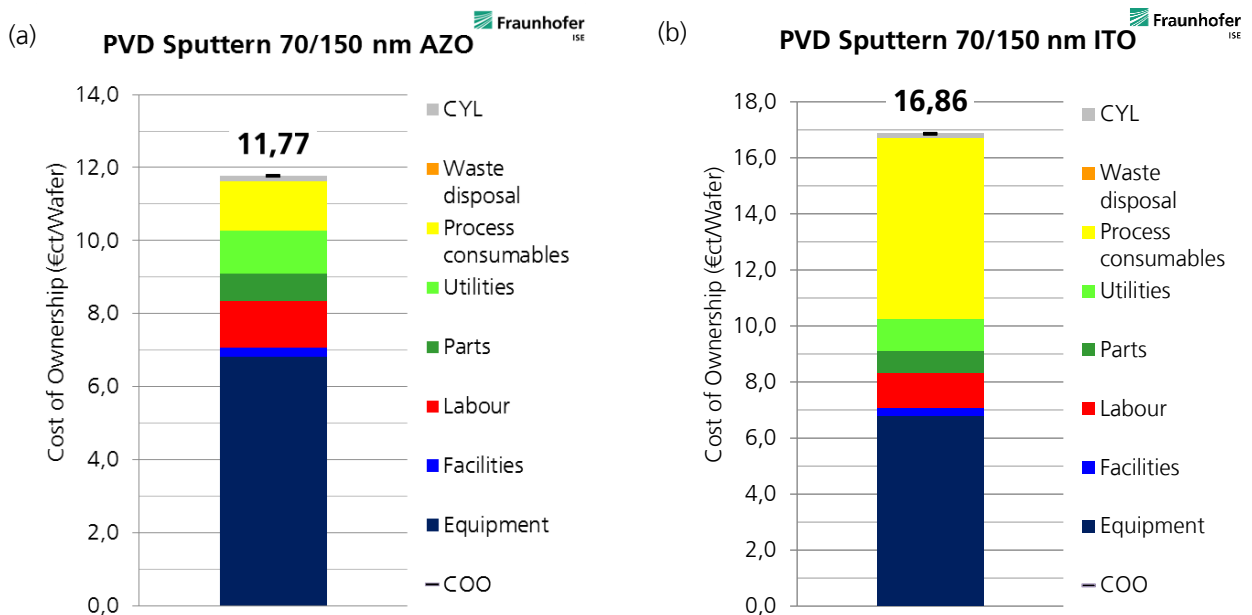


Abbildung 4 a) Prozesskosten nach Kostenarten für PVD Sputtern von 70/150 nm AZO auf 156 mm<sup>2</sup> pseudosquare wafer. b) Prozesskosten nach Kostenarten für PVD Sputtern von 70/150 nm ITO auf 156 mm<sup>2</sup> pseudosquare wafer.

Die geplante Kostenanalyse der ITO und AZO Abscheidung mittels plasmaunterstützter Gasphasenabscheidung (PECVD) wurde mangels verfügbarer, belastbarer Prozessdaten zurückgestellt. Stattdessen wurde die Kostenrechnung basierend auf PVD Sputterverfahren durchgeführt.

Es wurde für die TCO Schichten auf der Vorder- und Rückseite der Solarzelle Schichtdicken von 70 nm bzw. 150 nm angenommen. Dabei wurden Zelleffizienzen von  $\eta = 22\%$  für die SHJ Zelle mit ITO als TCO Schicht (SHJ\_ITO) und  $\eta = 21,5\%$  für die SHJ Zelle mit AZO als TCO Schicht (SHJ\_AZO) angenommen.

In Abbildung 4 sind die vorläufigen Ergebnisse der Cost of Ownership Rechnung für das PVD Sputtern von ITO und AZO dargestellt. Die AZO Abscheidung kostet 11,77 €/Wafer, die ITO Abscheidung ist teurer mit 16,86 €/Wafer.

Da die Verwendung von AZO im Vergleich zu ITO wegen eines erhöhten Schichtwiderstands eine Verringerung der Zelleffizienz zur Folge hat, wurden neben der Prozesskosten für die TCO Abscheidung auch die Wattpeak Kosten auf den nachgelagerten Wertschöpfungsstufen, d.h. die Zellproduktionskosten (ohne Waferkosten), die Zellkosten (inkl. Waferkosten) und die Modulkosten, betrachtet. Die vorläufigen Ergebnisse der Kostenrechnung für die genannten Wertschöpfungsstufen sind für Zelleffizienzen von 18 – 25 % in Abbildung 5 zu finden. Die Zellproduktionskosten bei den angenommenen Basis- Zelleffizienzen betragen für die SHJ\_AZO Zelle 19,3 €/Wp und für die SHJ\_ITO Zelle 20,0 €/Wp, weiter betragen die Zellkosten 40,2 €/Wp für SHJ\_AZO und 40,4 €/Wp für SHJ\_ITO. Die Modulkosten liegen mit 60,2 €/Wp für SHJ\_AZO leicht über den Modulkosten für SHJ\_ITO mit 60,0 €/Wp.

Bei der Interpretation der Ergebnisse für Zellproduktionskosten, Zellkosten und Modulkosten ist zu beachten, dass für die Zellproduktion teilweise Basisproduktionsprozesse, die auf vorläufigen Daten basieren, verwendet wurden. Außerdem enthalten die genannten Werte neben den reinen Prozesskosten zusätzlich Gemeinkosten für Vertrieb, Verwaltung und F&E.

Die ermittelten Ergebnisse für die Kosten der TCO Abscheidungen stimmen mit Literaturwerten in guter Näherung überein: In einer am Ende des Berichtszeitraums bereits verfügbaren Veröffentlichung von Louwen et al. werden für verschiedene SHJ Zellkonzepte um 0,01 \$/Wp verringerte Modulproduktionskosten errechnet, wenn AZO statt ITO für die TCO Schicht verwendet wird [29].

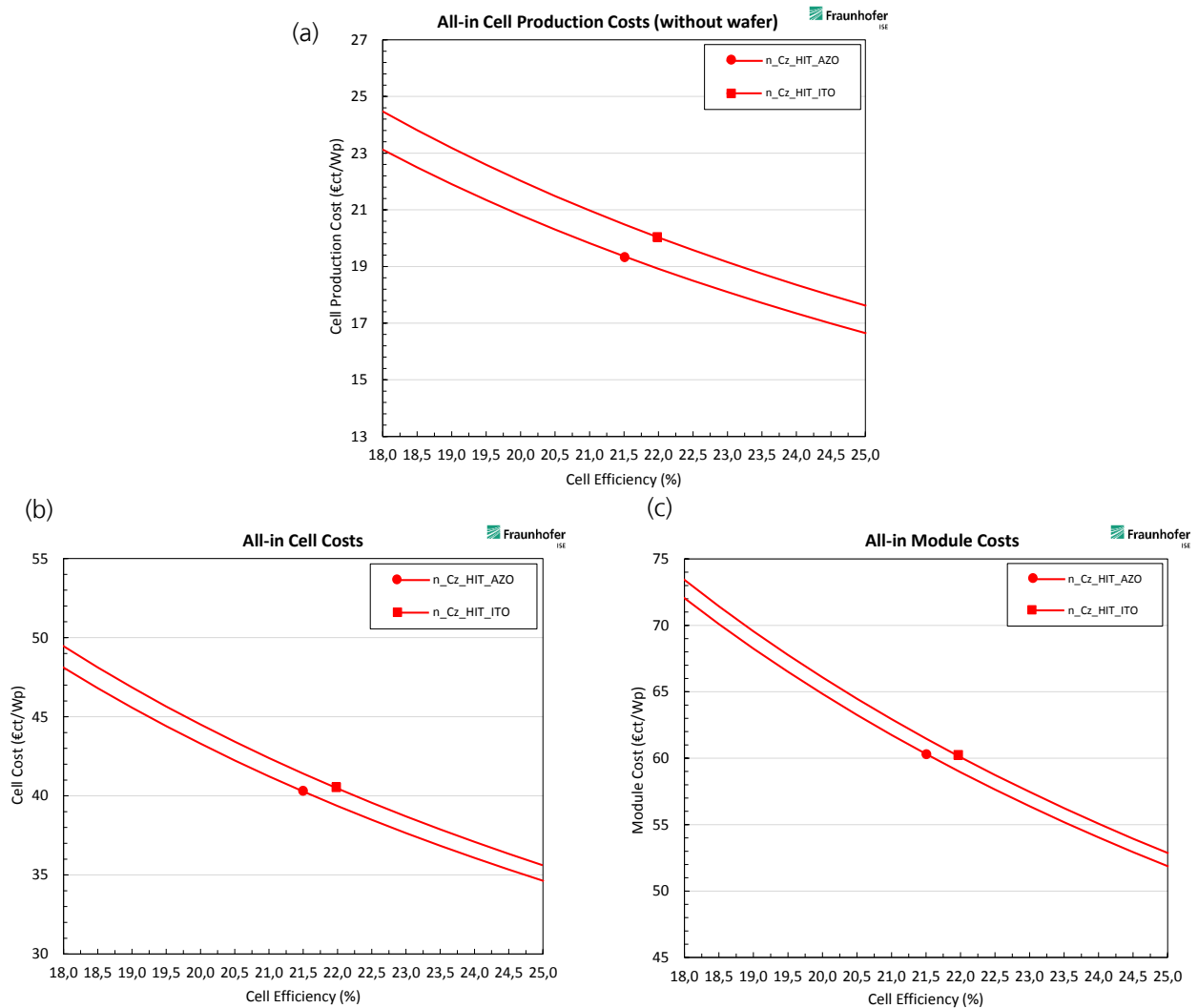


Abbildung 5 a) Einfluss der Zelleffizienz auf die Zellproduktionskosten (exkl. Waferkosten) bei Verwendung von AZO (n\_Cz\_HIT\_AZO) bzw. ITO (n\_Cz\_HIT\_ITO) als TCO bei SHJ Zellen. b) Einfluss der Zelleffizienz auf die Zellkosten (inkl. Waferkosten) bei Verwendung von AZO bzw. ITO als TCO bei SHJ Zellen. c) Einfluss der Zelleffizienz auf die Modulkosten bei Verwendung von AZO bzw. ITO als TCO bei SHJ Zellen. Die Punkte markieren die jeweils angenommenen Basis-Zelleffizienzen  $\eta=21,5$  % bei Verwendung von AZO und  $\eta=22,0$  % bei Verwendung von ITO.

Die Ermittlung der Kostentreiber wurde sowohl mit monofazialen als auch mit bifazialen n-Typ Silicium Heterjunction (SHJ) Zellen für eine ca. 600 MWp/a industrielle Produktion mit Standort in Mitteleuropa durchgeführt. Bei der monofazialen Zelle wurden die Varianten Indiumzinnoxid (ITO) und Zinkoxid (AZO) als leitfähige, transparente Oxidschichten (TCO), bei der bifazialen Zelle wurde ITO betrachtet.

Der Zellprozess beginnt mit der Waferbeladung und -testung, danach erfolgt eine alkalische Textur und eine ozonbasierte Reinigung und Oberflächenkonditionierung in einer nasschemischen Batch Anlage Silex/Altex. Die intrinschen und dotierten amorphen Silicium Schichten (a-Si:H) werden

vorder- und rückseitig der PECVD Anlage Singular XP aufgebracht. Die TCO Schichten werden mit einem Sputterverfahren (PVD) in der Vistaris Anlage aufgebracht. Danach erfolgt die Metallisierung mit Siebdruck und PVD Verfahren. Vorderseitig werden 105 mg Ag Paste verwendet (bei bifazialer Variante auch rückseitig), rückseitig wird ein Al/TiN/NiV/Ag Stack angenommen (dieser ist für die Kostenanalyse äquivalent zu Al/Ti/Ag).

Die Kostentreiber des Fertigungskonzepts sind, aufgeschlüsselt nach Kostenart und Prozessschritt, für alle untersuchten Zellkonzepte und Varianten in Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellt.

Die TCO Abscheidung ist der kostenintensivste Prozessschritt der Zellproduktion. Bei der Verwendung von AZO als TCO kann im Vergleich zu ITO 6 €/Zelle eingespart werden.

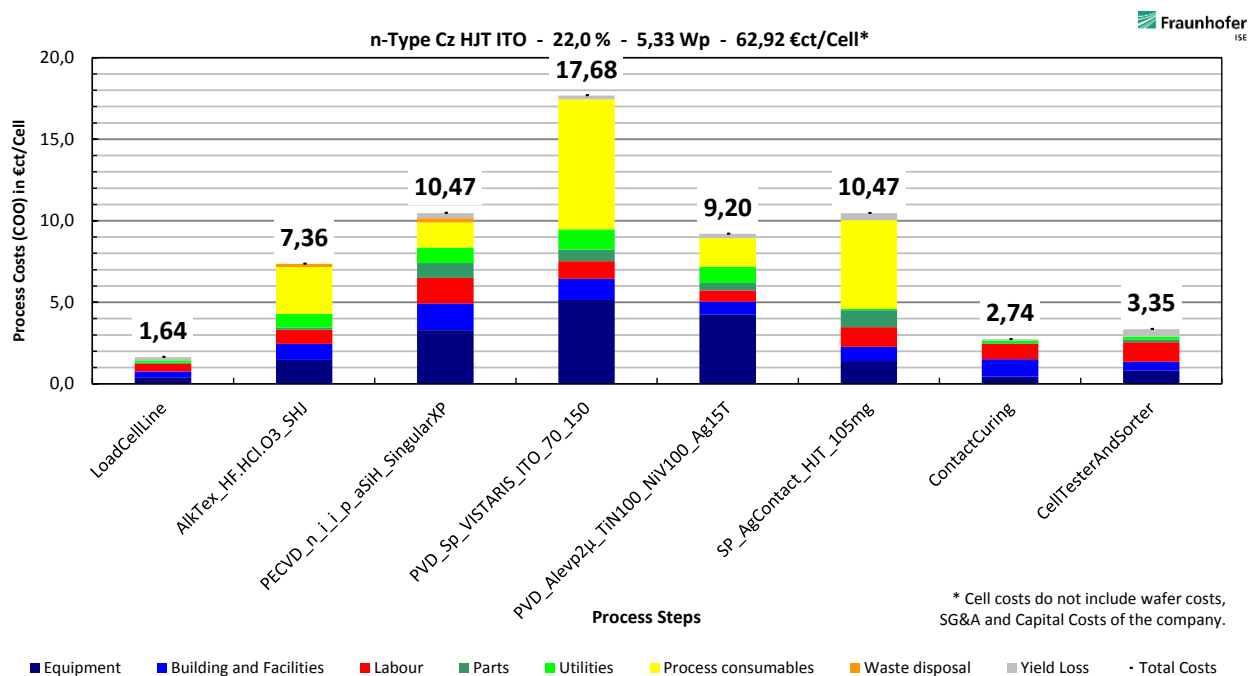


Abbildung 6 Produktionskosten in €/Zelle für eine monofaziale SHJ Zelle mit ITO als TCO aufgeschlüsselt nach Kostenarten und Prozessschritt.

Weitere kostenintensive Prozessschritte sind die a-Si:H Abscheidungen sowie die siebgedruckte Ag Metallisierung. Die hohen Anfangsinvestitionen (CAPEX) der PVD Anlagen führen zu hohen Kosten für „Equipment“ und stellen ebenfalls einen Kostentreiber für die PVD Prozesse dar.

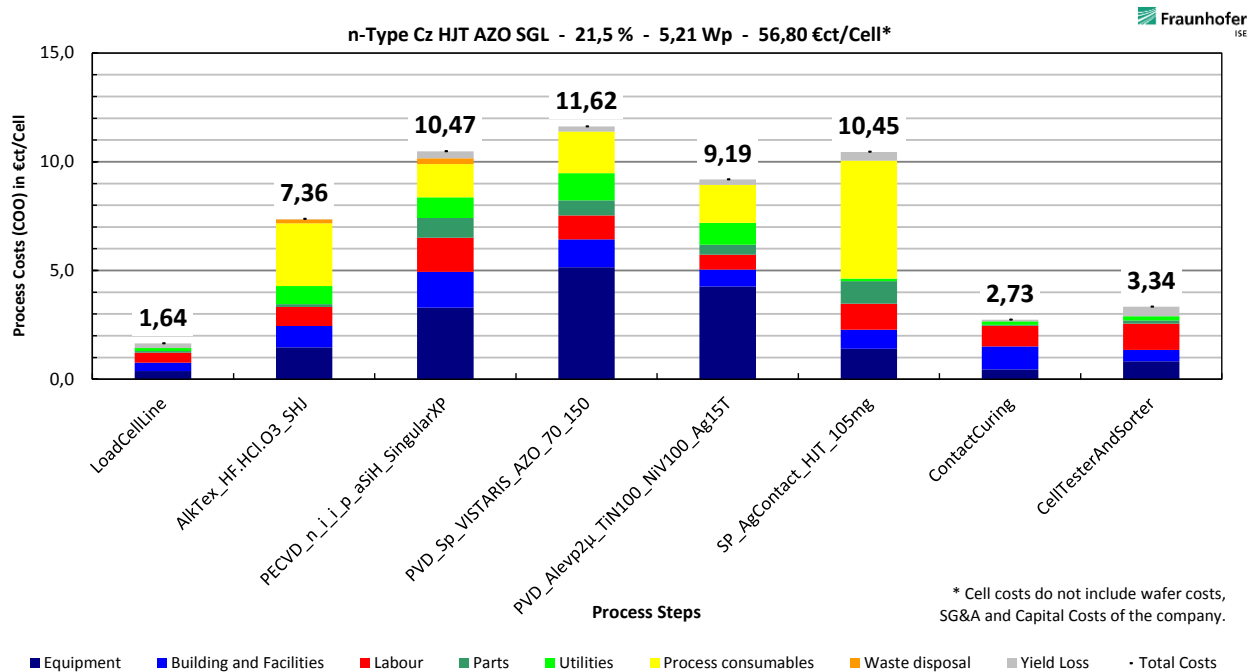


Abbildung 7 Produktionskosten in €/Zelle für eine monofaziale SHJ Zelle mit AZO als TCO als TCO aufgeschlüsselt nach Kostenarten und Prozessschritt.

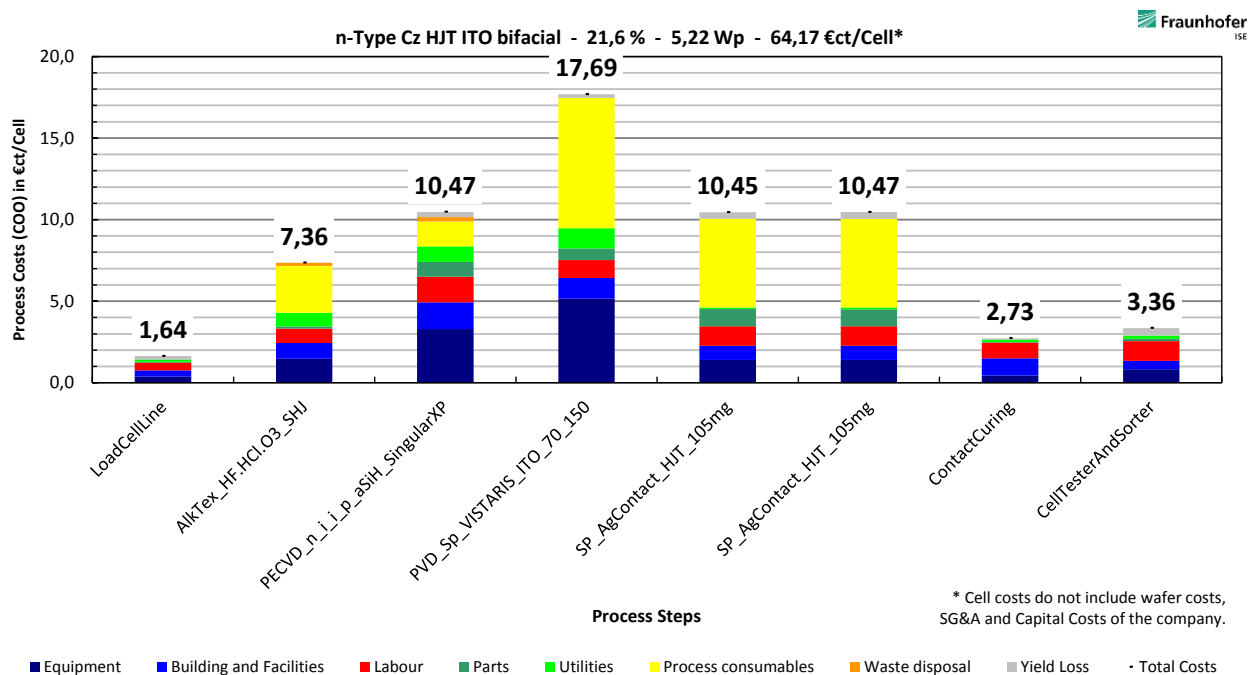


Abbildung 8 Produktionskosten in €/Zelle für eine bifaziale SHJ Zelle mit ITO als TCO als TCO aufgeschlüsselt nach Kostenarten und Prozessschritt.

Zu erkennen ist, dass die Kosten für Materialien („Process consumables“ bzw. „Parts“) einen großen Anteil an den Gesamtproduktionskosten haben. Dies trifft insbesondere für die Modulherstellung zu, siehe Abbildung 10.

Aus diesem Grund wurden die kostentreibenden Materialien detailliert untersucht. In Abbildung 20 sind die 17 teuersten Materialien für die Produktion von SHJ Modulen mit ITO als TCO dargestellt. Die n-type Wafer sind das teuerste Einzelmaterial, weitere teurere Materialien sind das Vorderseitenglas, die Anschlussdose und der Rahmen des Moduls sowie das ITO Target für die Zellproduktion.

Abbildung 20 Kostentreibende Materialien für die Produktion von SHJ Modulen mit ITO als TCO.

<b>Material</b>	<b>Product</b>	<b>Costs (EUR/module)</b>
<b>n-type Cz 156x156 mm<sup>2</sup> wafer psq</b>	Cell	56,47
<b>Glass_3.2mm_ESG_oneARC_lowFe</b>	Module	9,91
<b>Aluminium_frame</b>	Module	7,50
<b>Junction Box</b>	Module	4,96
<b>ITO-Target_VISTARIS_3</b>	Cell	4,79
<b>EVA</b>	Module	4,09
<b>Backsheet</b>	Module	3,72
<b>Ag-Paste</b>	Cell	3,26
<b>SolarRibbon</b>	Module	3,06
<b>Electricity_Cell</b>	Cell	2,28
<b>Module_Packaging</b>	Module	2,00
<b>Texture Additive</b>	Cell	0,94
<b>Crossbinder</b>	Module	0,58
<b>FrameTape</b>	Module	0,58
<b>DI-Water</b>	Cell	0,54
<b>Electricity_module</b>	Module	0,51
<b>Screen_FS</b>	Cell	0,43

Von den identifizierten Kostentreibern wurden die Anschaffungsinvestitionen für die Singular XP und die Vistaris Anlagen sowie die Preise für Strom, n-Typ Wafer, ITO Targets und Ag Paste variiert. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsanalysen (Abbildung 10) zeigen, dass der Einfluss des n-Typ Wafer Preises auf die Kosten für Zelle und Modul am größten ist. Der Preis des ITO Targets verändert bei einer Variation von -50 % / +50 % die Zell und Modulkosten um -0,8 €ct/Wp / +0,8 €ct/Wp.

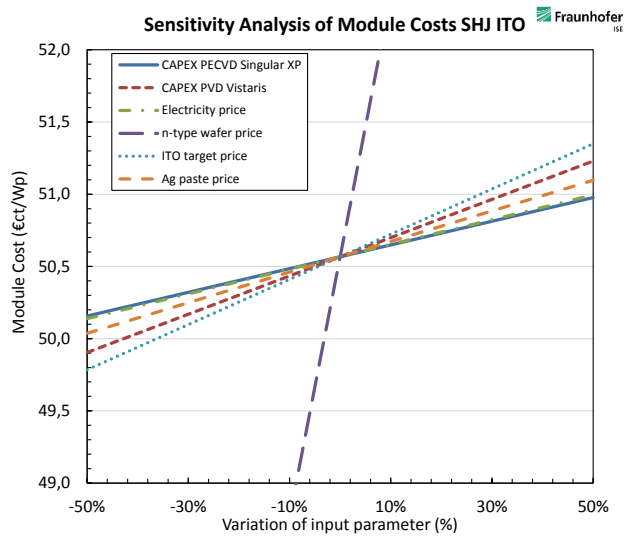
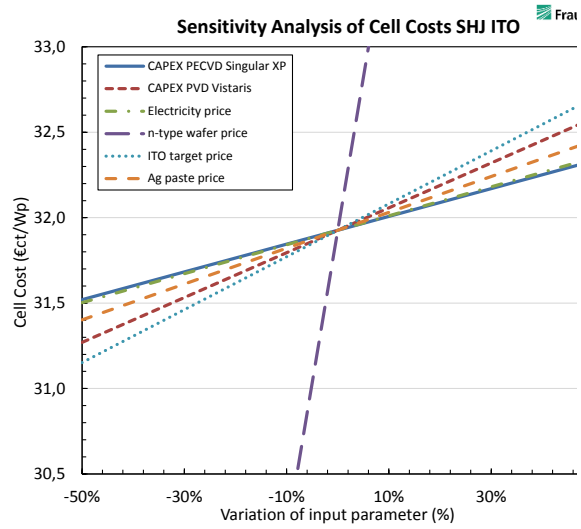
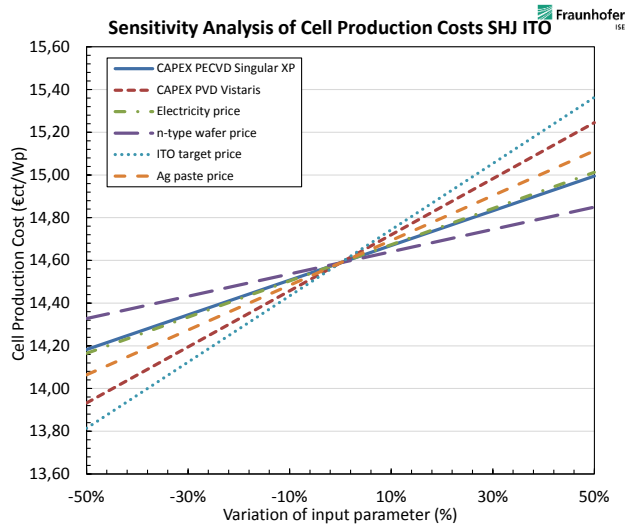


Abbildung 10 Sensitivitätsanalysen zu den Zellproduktionskosten (oben links), den Zellkosten (oben rechts) und den Modulkosten (unten) von SHJ Zellen mit ITO als TCO bzw. SHJ Modulen, jeweils in €/ct/Wp.



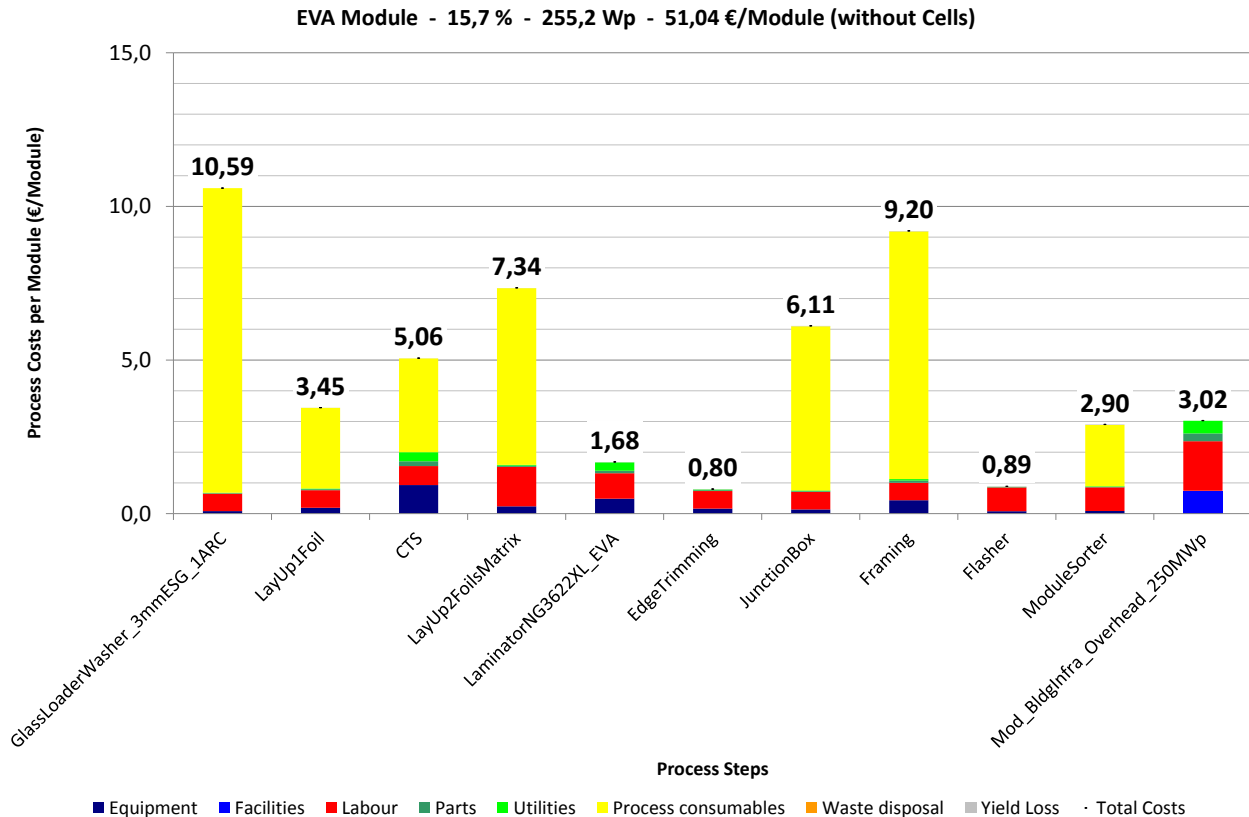


Abbildung 22 Produktionskosten in €/Module für ein SHJ EVA Modul.

Im Rahmen des Projekts INNOHET wurden auch neuartige Verbindungstechnologien für die Modulproduktion untersucht. Da das leitfähige Kleben zur SHJ Zellverbindung derzeit noch eine geringe Technologiereife aufweist, wurde für die Kostenanalyse eine Lötverbindung der Zellen mit Niedertemperaturlot angenommen. Als Modultyp wurde ein EVA Modul mit Rückseitenfolie angenommen, wobei bei bifazialen Zellen eine transparente Rückseitenfolie verwendet wird. Die Ergebnisse der Kostenanalyse für die Modulproduktion (Abbildung 22) zeigen wie bereits oben erwähnt, dass die Materialien die Kostentreiber der Modulproduktion darstellen.

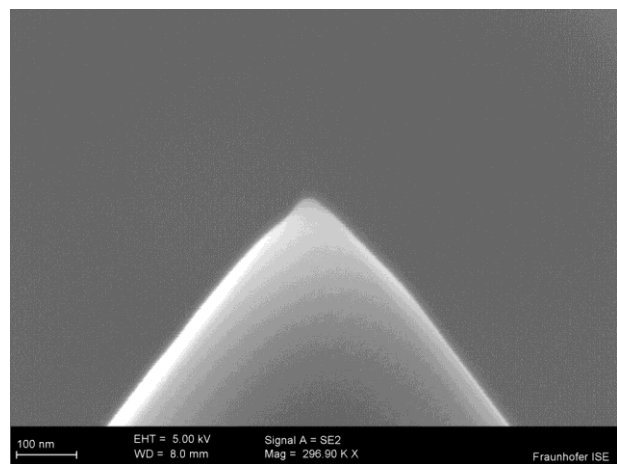
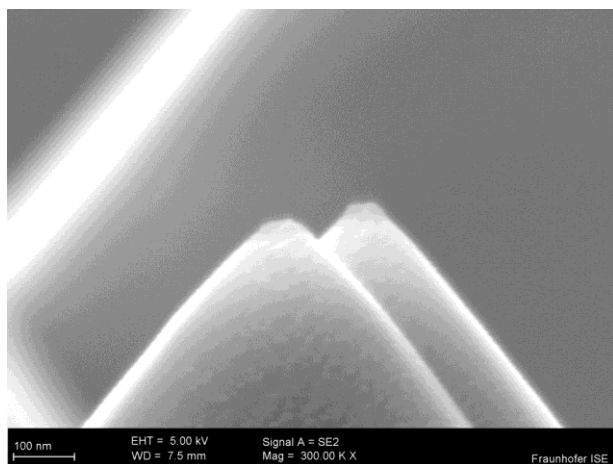
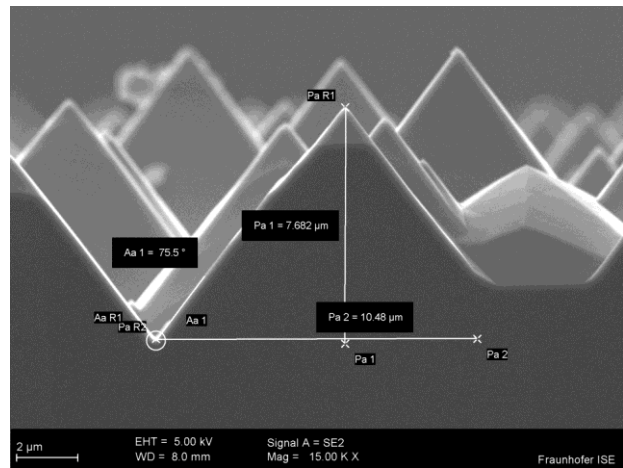
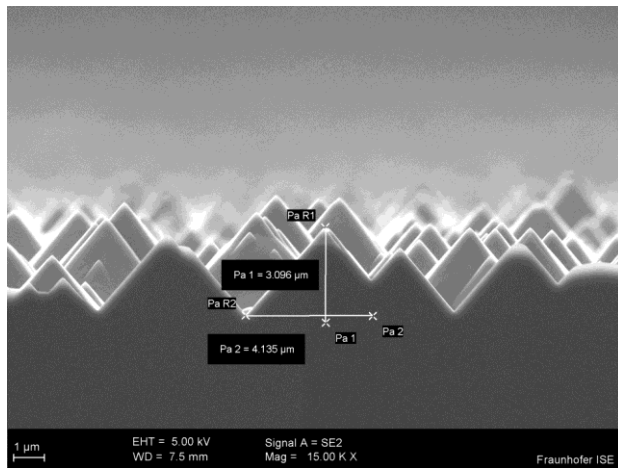
*MS 2.3 – Ermittlung der wesentlichen Kostentreiber im Zell-, Modul-, Fertigungskonzept (fällig 07.2016) wurde somit erfüllt.*

## Nasschemische Oberflächenbehandlung

*Abrundung von Pyramiden einer alkalischen Textur zur Verbesserung der darauf abgeschiedenen Schichteigenschaften*

Um eine optimale Leistung von Solarzellen mit Heterojunction zu erzielen, müssen Pyramiden, welche bei der alkalischen Textur auf der Oberfläche entstehen abgerundet werden. Hierzu wurde untersucht, ob ein derartiges Verrunden auch in kostengünstigen HF/Ozon-Bädern stattfinden kann. Hierdurch kann dieser Prozess mit einem Nachreinigungsprozess der alkalischen Textur vereint werden, was in künftigen industriellen Anwendungen Kosten sparen würde.

Als Ausgangsmaterial wurden Proben mit zwei verschiedenen Pyramidengrößen hergestellt, zum einen n-typ fz-Wafer mit Pyramiden im Bereich von 3 – 6  $\mu\text{m}$  Höhe (Gruppe A), zum anderen im Bereich von 8 – 12  $\mu\text{m}$  Höhe (Gruppe B). Diese wurden im Anschluss einem Prozess mit 2,5 g/l HF und 30 ppm gelöstem Ozon bei 30 °C ausgesetzt.



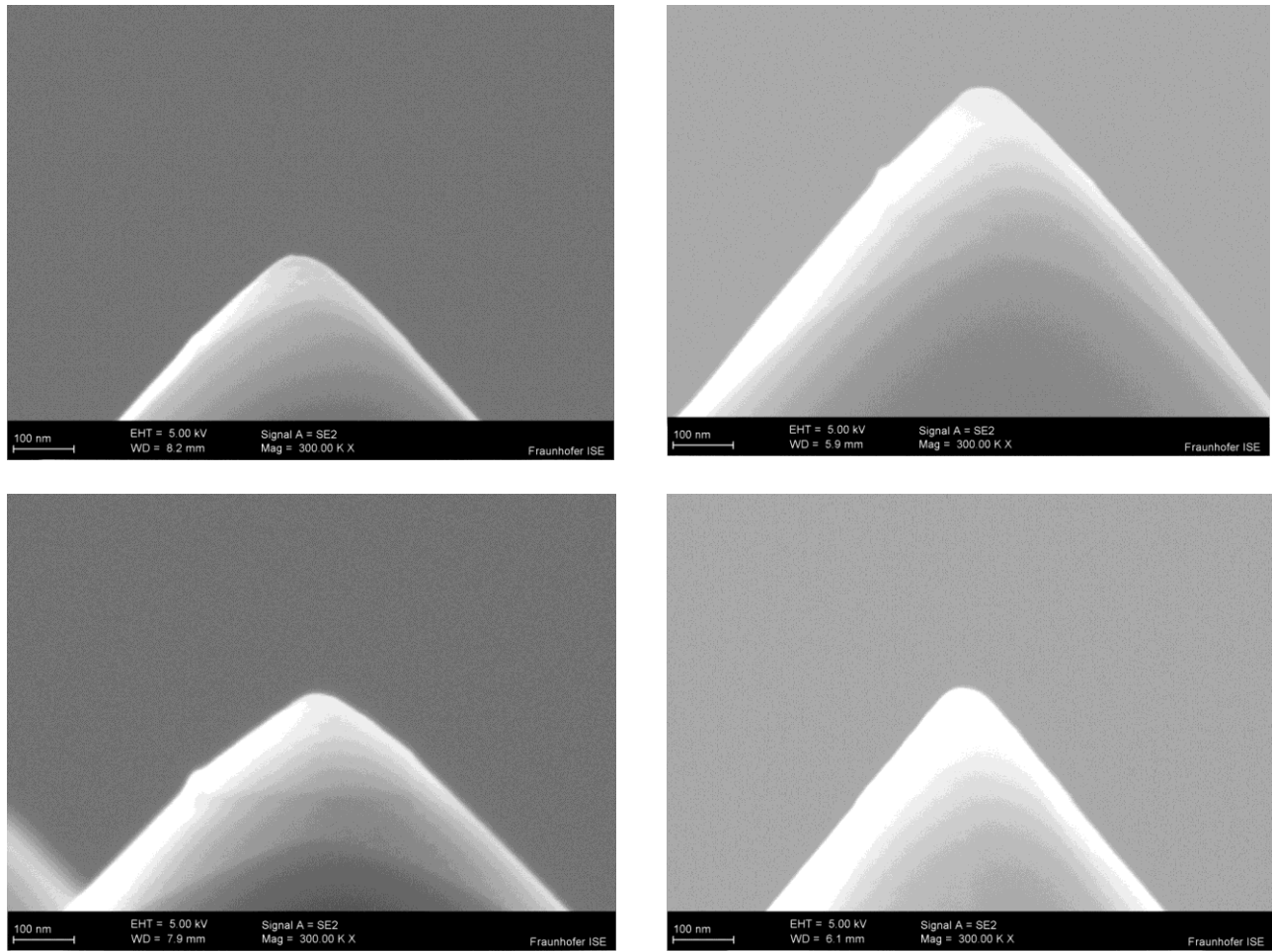


Abbildung 23 Pyramiden der Gruppen A mit einer mittleren Pyramidenhöhe von 3 – 6  $\mu\text{m}$  (links) und B mit einer Pyramidenhöhe von 8 – 12  $\mu\text{m}$  (rechts). Oben jeweils Übersichtsaufnahmen, darunter jeweils eine Spitze im Originalzustand (2. Zeile) nach 4 min. Ätzdauer (3. Zeile) und nach 10 min. Ätzzeit (4. Zeile)

Aus Abbildung 23 geht hervor, dass innerhalb einer Prozesszeit von 10 min eine deutliche Abrundung der Spitzen erfolgt. Der Effekt ist bei kleinen Pyramiden deutlich stärker ausgeprägt, als bei großen Pyramiden, was zunächst nicht erklärt werden kann. Als weiterer wichtiger Parameter wurde von den verrundeten Pyramidenstrukturen die Reflexion gemessen. Diese steigt erwartungsgemäß, da sich vermehrt Strukturen ausbilden, die eine Mehrfachreflexion nicht mehr gewährleisten können. Ausgehend von einer kleinen Pyramidenstruktur steigt die Reflexion von ursprünglichen 12,1 % über 13,3% nach 4 minütiger Ätzzeit auf 15,6% nach 10 Minuten. Auf Wafern der Gruppe B wurde zunächst eine Reflexion von 11,3% gemessen, nach 4 Minuten lag die Reflexion bei 11,8% und nach 10 Minuten bei 12,4%. Es zeigt sich somit, dass bereits der geringe Abtrag, der zum Verrunden der Pyramiden nötig ist einen Einfluss auf die Reflexionsverluste der Zelle haben wird. Daher muss in künftigen Arbeiten nach einem optimalen Kompromiss zwischen Passivierbarkeit und Reflexionsverlusten gefunden werden.

## Optimierte für Heterojunction-Solarzellen geeignete nasschemische Textur- und Reinigungsprozesse - Ozonbasierte Reinigung und Konditionierung

Nach der Inbetriebnahme des Ozongenerators und dem Umbau der Flutregister im für  $O_3$ -basierte Reinigungsprozesse vorgesehenen Becken der LINEA Prozessanlage wurde der am ISE entwickelte Batch Prozess ( $O_3+HF+HCl$ ) im Inline Verfahren getestet.

Der  $O_3$ -basierte Prozess ermöglicht gleichzeitig die Reinigung und gezielte Abrundung von texturierten Oberflächen, so dass eine qualitativ hochwertige Grenzfläche (mit geringer Defektdichte) vor der Abscheidung der a-Si Schichten für SHJ Solarzellen vorliegt [30,31].

Wichtig ist hierbei, dass der Prozess sehr homogen abläuft, so dass eine hohe Oberflächengüte über die gesamte Waferfläche resultiert.

Der Aufbau der LINEA Inline Anlage mit dem Kettentransportsystem, bei dem die Proben nur auf kleinen Pins aufliegen, stellt eine gute Grundvoraussetzung für einen homogenen Prozess dar. Beim Durchlaufen des Prozessbeckens wird die Vorderseite (VS) des Wafers mit der Prozesslösung besprüht, während die Rückseite (RS) in diese eintaucht (siehe schematische Darstellung des Beckens im Querschnitt in Abbildung 24). Da die SHJ Zellen, die im Rahmen des Projekts hergestellt werden sollen, einen bifazialen Aufbau haben, ist es wichtig, dass VS und RS gleichmäßig geätzt (gerundet) werden während dem  $O_3$  Prozess.

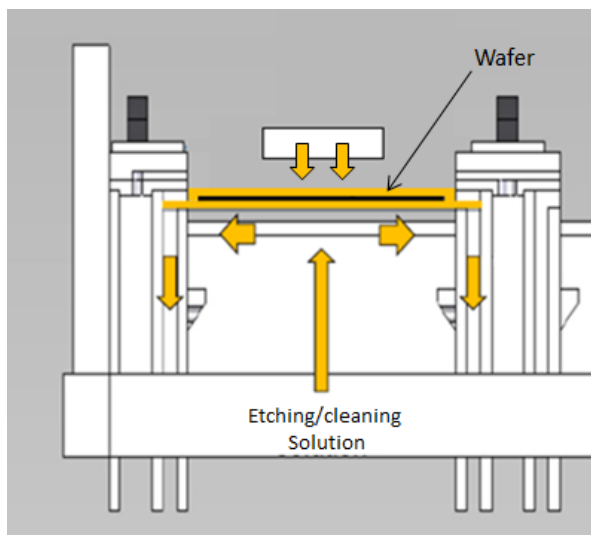


Abbildung 24 Querschnitt des Prozessbeckens

Um die Ätzhomogenität auf VS und RS zu analysieren, in Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern, wurden in einem texturierten Proben mit einem Emitter versehen, (Schichtwiderstand von  $105 \Omega/Sq.$ ). Über den Schichtwiderstand vor und nach dem Prozess (Mapping der VS und RS) können Aussagen bzgl. der Prozesshomogenität auf VS und RS des Wafers gemacht werden. Des Weiteren wurde die auch die Reflexion bei  $\lambda=600 \text{ nm}$  vor und nach dem Prozess an mehreren Stellen auf dem Wafer bestimmt. Der Experimentablauf ist schematisch in Abbildung 25 dargestellt. Für den  $O_3$ -basierten Prozess wurde eine Zeitvariation,  $t=2, 4, 6 \text{ min}$ , sowie jeweils die Hälfte der Prozesszeit mit anschließendem Umdrehen der Wafer und zweitem Durchlauf, durchgeführt.

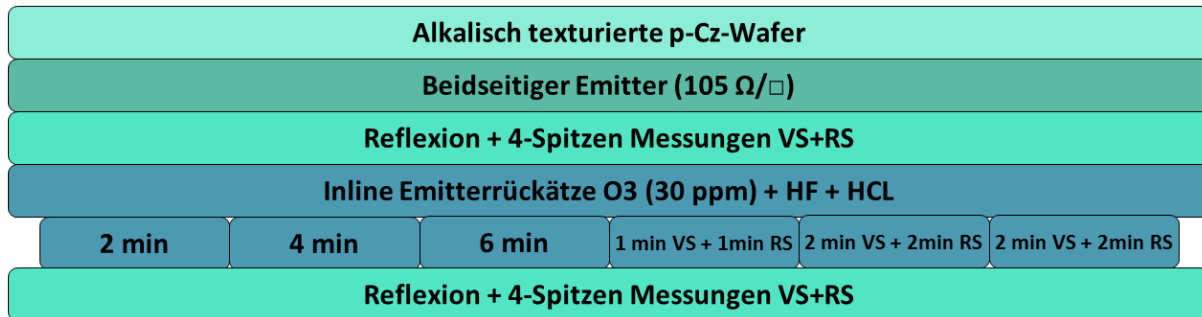


Abbildung 25 Schematische Darstellung des Experimentablaufs

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse der Schichtwiderstands- und Reflexionsmessungen für VS und RS dargestellt. Es ist sowohl bei der Schichtwiderstandsänderung als auch der Reflexion zu erkennen, dass das Sprühen auf der Vorderseite zu einem erhöhten Abtrag und zu einer Steigerung der Inhomogenität und Standardabweichungen auf der VS führt. Die Inhomogenität der Schichtwiderstandsänderung auf der VS ist auf das „zu schmale“ Flutregister zurückzuführen, das dazu führt, dass der Rand der Wafer auf der VS anders mit Flüssigkeit benetzt wird. In den Schichtwiderstandsmappings ist dies mit zunehmender Prozessdauer immer deutlicher zu erkennen (Abbildung 27).

Im Vergleich dazu ist die Rückseite sehr homogen, wobei die Standardabweichung, bei steigender Prozesszeit, sich zwischen 3,9 % und 7,8 % befindet. Bei der Vorderseite liegt die Standardabweichung zwischen 5 % und 11,2 %.

Wird der Wafer zweimal auf unterschiedlichen Seiten durch das Prozessbecken gefahren, so gleichen sich die Schichtwiderstandsänderung und dessen Standardabweichung auf Vorder- und Rückseite an. Allerdings kann weiterhin eine Abweichung der Reflexion auf Vorder- und Rückseite beobachtet werden. Die Ursache hierfür ist bisher noch ungeklärt.

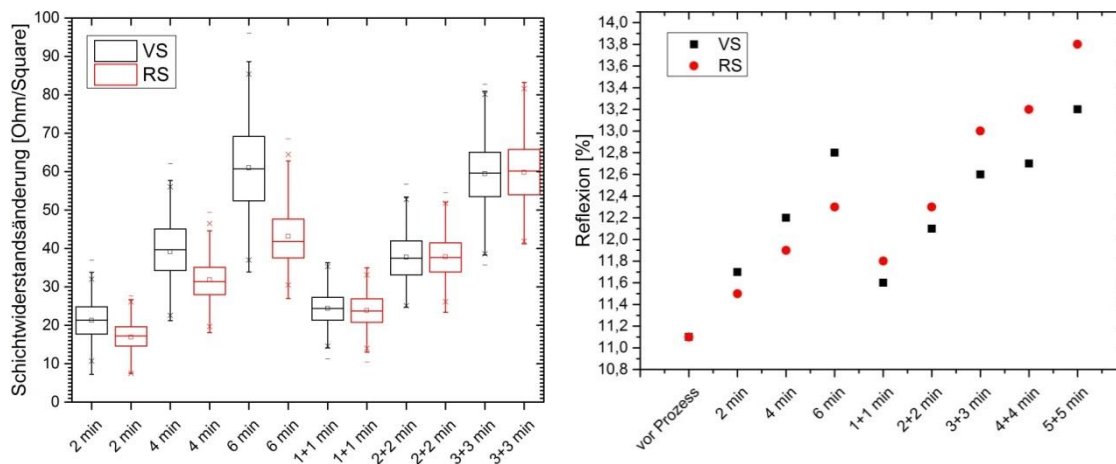


Abbildung 26: Schichtwiderstandsänderung des Emitters (links) und Reflexion (rechts) an VS und RS der Wafer

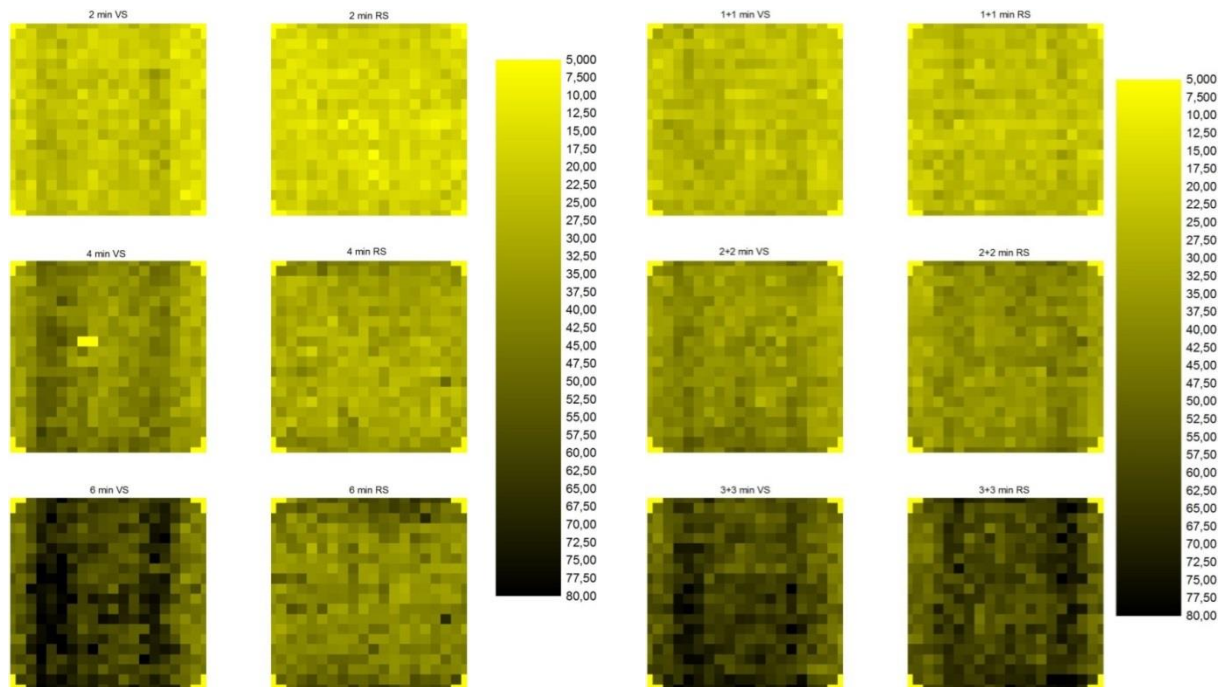


Abbildung 27 Schichtwiderstandsmapping an VS und RS der einmal durch die Anlage gefahrenen Wafer (links); Schichtwiderstandsmapping an VS und RS der umgedrehten Wafer (rechts)

### *Einfluss des O<sub>3</sub>-Prozess auf a-Si Passivierung*

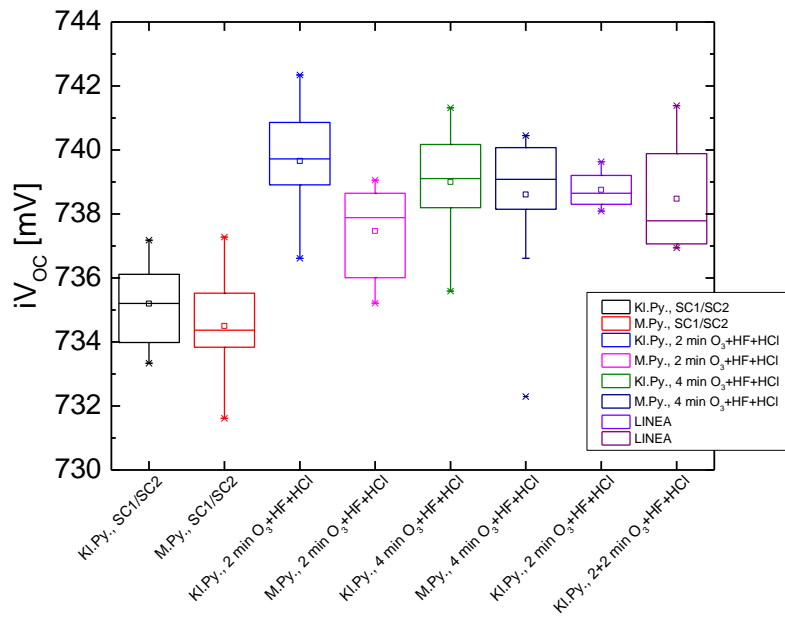
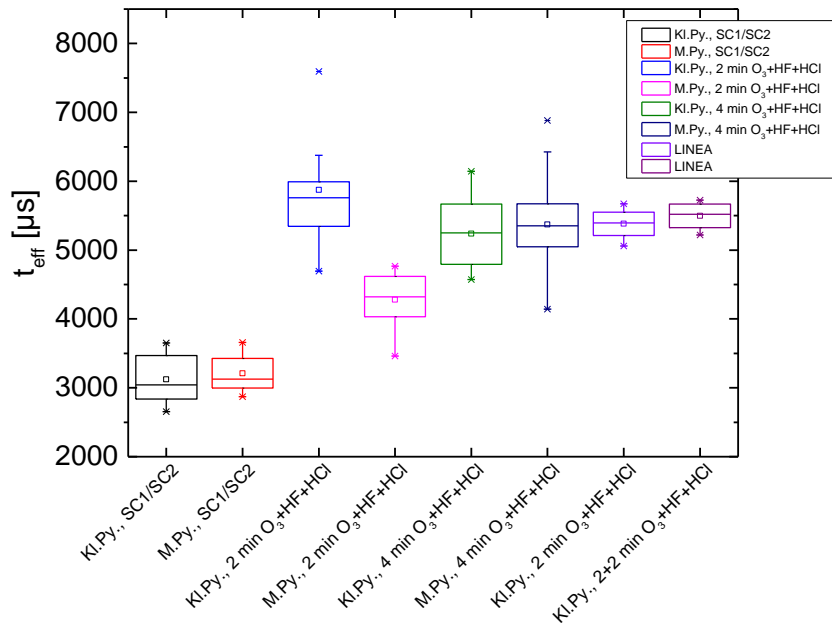
Im nächsten Experiment wurde der Einfluss der Parameter des O<sub>3</sub>-basierten Reinigungs- und Konditionierungsprozesses und der damit einhergehenden Homogenitätsunterschiede auf die Passivierungsqualität mit i-a-Si untersucht. Die i-a-Si Schicht mit einer Dicke von ca. 12 nm wurde an der MAiA Anlage (Inline PECVD) abgeschieden.

Im Experiment wurden Proben mit kleinen (1-3 µm) und mittelgroßen (4-6 µm) im Batch Verfahren einer SC-1/SC-2 (ISE Std.) oder O<sub>3</sub>+HF+HCl (t=2, 4 min) Reinigung ausgesetzt. Zudem wurde das erste Mal der O<sub>3</sub>+HF+HCl Prozess an der LINEA Inline Anlage für die Prozesszeiten 2 min oder 2+2 min mit Drehen getestet. Der finale HF Dip wurde direkt vor der a-Si Abscheidung im Batch Prozess (in einer Rena Batch Anlage) für alle Proben durchgeführt. Für Gruppe 1-6 wurden je 8 Wafer verwendet, für Gruppe 7 und 8 je 2. Die Proben der einzelnen Gruppen) wurden vor der Beschichtung randomisiert. Die Gruppenübersicht ist in Abbildung 28 dargestellt.

Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4	Gruppe 5	Gruppe 6	Gruppe 7	Gruppe 8
Kl.Py SC1/SC1	M.Py. SC1/SC2	Kl.Py O <sub>3</sub> +HF+ HCl 2 min	M.Py. O <sub>3</sub> +HF+ HCl 2 min	Kl.Py O <sub>3</sub> +HF+ HCl 4 min	M.Py. O <sub>3</sub> +HF+ HCl 4 min	Kl.Py O <sub>3</sub> +HF+ HCl 2 min	Kl.Py O <sub>3</sub> +HF+ HCl 2+2 min auf jeder Seite
Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	LINEA	LINEA

Abbildung 28 Gruppenübersicht des Experiments

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der QSSPC Messung der passivierten Proben (a) effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  und die berechneten implizierten Werte für (b)  $V_{\text{OC}}$  und (c) iFF dargestellt. Für die SC-1/SC-2 Gruppe wird kaum ein Unterschied in Abhängigkeit von der Texturgröße beobachtet. Für die kleinen Pyramiden/Batchprozess wird die beste Passivierung ( $\tau_{\text{eff}}=6\text{ms}$ ) für den 2 min O<sub>3</sub> Prozess erreicht. Für die 4 minütige Prozesszeit nimmt  $\tau_{\text{eff}}$  ab, wobei immer noch hohe  $\tau_{\text{eff}}$  Werte von ca. 5,5 ms erzielt werden. Für die mittelgroßen Pyramiden nimmt  $\tau_{\text{eff}}$  mit der Prozesszeit zu, so dass gefolgert werden kann, dass die stärkere Abrundung einen positive Einfluss auf die Passivierungsqualität hat. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass durch die Abrundung die Reflexion höher wird, so dass abgewogen werden muss wie stark die Abrundung der texturierten Oberfläche sein darf ohne, dass diese die optischen Eigenschaften negativ beeinflusst. Für den Inline Prozess an der LINEA wurden ebenfalls gute  $\tau_{\text{eff}}$  Werte von etwa 5.5 ms für Proben mit kleinen Pyramiden erreicht. Die Ergebnisse aus dem Batch und aus dem Inline Prozess sind somit nahezu vergleichbar. Zusammenfassend kann durch den O<sub>3</sub> –basierten Prozess gegenüber der SC-1/SC-2 Reinigung eine Verbesserung der Oberflächengüte und somit der Passivierungsqualität erzielt werden. Der O<sub>3</sub> Prozess bietet zudem die Möglichkeit Reinigung und Abrundung in einem Prozessschritt mit kurzer inlinefähiger Prozessdauer zu vereinen.





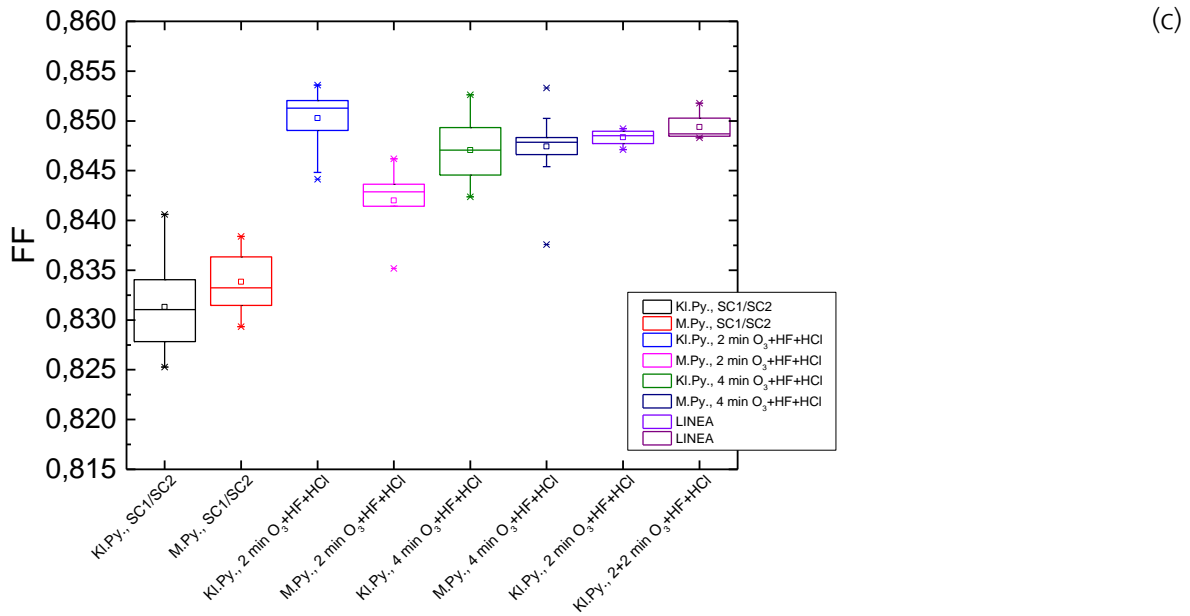


Abbildung 29 (a) effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  und die berechneten implizierten Werte für (b)  $V_{\text{OC}}$  und (c)  $i_{\text{FF}}$

Anmerkungen: In diesem Experiment wurde der HF-Dip nach dem Inline  $\text{O}_3$  Prozess im Batch Verfahren durchgeführt. Wünschenswert wäre jedoch ein HF Dip ebenfalls im Anschluss in der gleichen Anlage. Da die Anlage nicht auf einen  $\text{O}_3$  Prozess und einen HF Dip im Anschluss ausgelegt war in ihrer Ausgangsgeometrie (sondern entweder  $\text{O}_3$ -Prozess oder HF-Dip) wurde der erste Teil des letzten Spülers zu einem „HF-Dip-Spüler“ umgebaut.

Der erste Test des Inline  $\text{O}_3$  Prozesses mit Inline HF-Dip lief erfolgreich und es konnten  $\tau_{\text{eff}}$  Werte von etwa 6,5-7 ms erreicht werden. Die Homogenität über die Waferfläche gilt es noch besser zu optimieren.

In Q1/2017 wurde ein Serviceeinsatz an der LINEA Inline Nasschemie Anlage durchgeführt. Hierbei wurden Ozonkonzentrationsmessungen im Prozessbecken in Kooperation mit MKS durchgeführt. Des Weiteren wurden von Seiten Singulus das Strömungsrohr im Flutregister und die Gummitransportbänder ausgetauscht um die durch die Anlagenkonfiguration bedingten Streifenstrukturen die im letzten Bericht beschrieben wurden zu reduzieren. Zusätzlich wurde ein Leitwertsensor im umgebauten „HF-Spüler“ installiert um die HF Konzentration über den Prozesstag kontrollieren zu können.

#### *Ozonkonzentrationsmessung im Prozessbecken*

Die Konzentrationsmessung wurde in der ISE Standard Ozonreinigungsprozesslösung durchgeführt. Hierbei wurde die Ozongenerator Leistung sowie der Durchfluss der der Lösung variiert. In diesem Experiment wurde das Becken nicht aktiv angeströmt, sodass der Durchfluss der Prozesslösung einzig vom Flutregister gesteuert wurde (Das Einströmen der Lösung erfolgte nur durch das Flutregister und nicht von unten aus dem Becken). Die Daten der Messungen sind in Abbildung 30 aufgelistet.

Abbildung 30 Ergebnisse Ozonkonzentrationsmessung (HeliO3 IN/OUT: DIO<sub>3</sub>-Konzentration am Nassmodul Eingang/Ausgang umschaltbar gemessen mit BMT AQ 50 ppm; REG / BATH: DIO<sub>3</sub>-Konzentration im Flutregister / Bad gemessen mit mobilem Ozonsensor BMT AQ 150 ppm)

O3 gen. power	DIO3 flow	conc HeliO3 IN	conc HeliO3 OUT	conc REG	conc BATH	Delta conc REG - BATH	Delta c total HeliO3 OUT - IN	O3 LOSS HeliO3 OUT-REG	O3 LOSS REG-BATH	O3 LOSS BATH - HeliO3 IN	O3 LOSS total HeliO3 OUT-IN
%	L/min	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	mg/min	mg/min	mg/min	mg/min
25	30	10	25	22	18	4	15	90	120	240	450
25	60	12	23	21,5	18	3,5	11	90	210	360	660
45	45	17	36	35	27	8	19	45	360	450	855
65	30	21	49	43	38	5	28	180	150	510	840
65	60	22	42	39	34	5	20	180	300	720	1200
100	60	26	51	43,5	39,5	4	25	450	240	810	1500
25	60	12	23	20	18	2	11	180	120	360	660

Anhand dieser Daten kann bestätigt werden, dass 30-40 ppm O<sub>3</sub> im Flutregister bzw. Bad möglich sind. Zwischen Flutregister und Bad wurde eine Differenz von 2-8 ppm O<sub>3</sub> Konzentration, abhängig vom DIO<sub>3</sub>-Fluss und der Ozonproduktion gemessen. Diese dürfte sich verringern, wenn sowohl Flutregister als auch das Bad aktiv angeströmt werden. Des Weiteren wurden 450 -1500 mg/min Gesamt-Ozonverlust abhängig vom DIO<sub>3</sub>-Fluss und der Generatorleistung gefunden. Die vermutlichen Ursachen sind das Ausgasen von O<sub>3</sub> aufgrund der großen Badoberfläche und der Abbau von O<sub>3</sub> durch die chemische Reaktion mit HCl.

#### *Verbesserungen an Transportsystem des Trockners*

Bedingt durch das Material der Transportbänder die im Transportsystem des Trockners der LINEA Inline Nasschemie Anlage verbaut sind und dem damit verbundenen Abrieb traten Streifenstrukturen auf der Waferoberfläche auf, welche zu einem erheblichen Einfluss auf die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer der a-Si:H (i) Passivierung an diesen Bereichen führen. Um den Streifenstrukturen entgegenzuwirken wurden verschiedene Materialien für die Transportbänder im Trocknermodul bestellt. Aufgrund der sehr langen Fertigungs- und Lieferungszeiten können zu diesem Zeitpunkt noch keine endgültigen Materialtests gezeigt werden. Für die Ergebnisse wird auf den folgenden Projektabschlussbericht verwiesen. Um in der Zwischenzeit die Streifenstrukturen zu entfernen bzw. zu reduzieren, wurden die vorhandenen Transportbänder im Trocknermodul mit Teflonband umwickelt. Wie in den lebensdauerkalibrierten Photolumineszenzaufnahmen in Abbildung 31 dargestellt ist, konnte durch das Umwickeln der Transportbänder mit Teflonband (weiß, glatt ohne zu beobachtenden Abrieb) eine deutliche Minimierung der Streifenstrukturen erzielt werden.

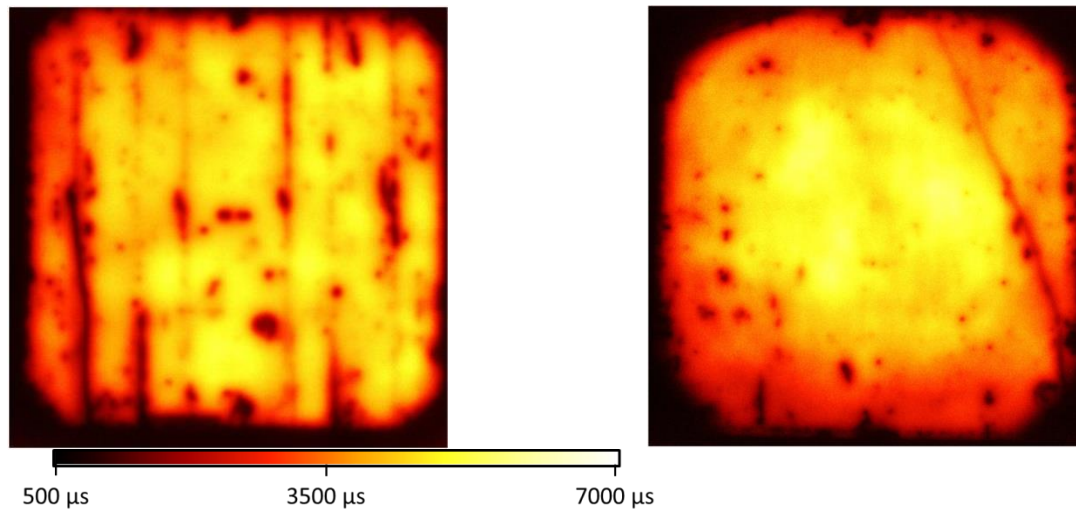


Abbildung 31 PL-Bilder von Inline gereinigten Proben und a-Si:H beschichteten Wafern, ohne (links) und mit Teflonband umwickelten (rechts) Transportbändern im Trocknermodul

### Alternative Oberflächenpassivierung

Im Rahmen des UAP 3.1 und UAP 3.2 wurden verschiedene Tunnel(oxid)schichten (nasschemisch, mittels UV Oxidation, thermisch und mittels PECVD) hergestellt auf ihre Eignung zum Einsatz in Tunnel Oxid Passivierten Kontakten (TOPCon) analysiert.

In ersten Vorversuchen wurde versucht nasschemisch und mittels einer Excimer-Lampe kontrolliert ultra-dünne Oxidschichten auf Silizium Wafern aufzuwachsen. Die Passivierungswerte nach symmetrischen Abscheidungen Phosphor-dotierter n-TOPCon Schichten und Tempern sind in der Abbildung 32 dargestellt. Die hohen  $iV_{oc}$  Werte sollten später als Benchmarks für die  $AlO_x$ -Tunnelschichten, die in der Kammer 1 der SINGULAR PECVD Anlage optimiert werden sollten dienen.

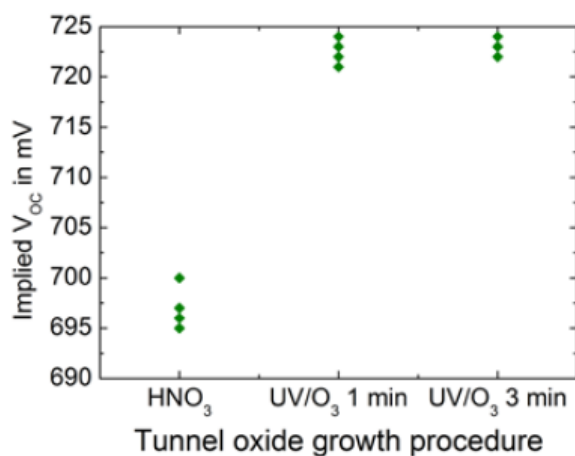


Abbildung 32 Ergebnisse der initialen Passivierungstests mit einem Excimer-Strahler

Neue Versuche mit SiO<sub>x</sub> Tunnelschichten, hergestellt mit einem Excimer-Strahler der Firma Heraeus Noblelight, sind am ISE durchgeführt worden (UAP 3.1). In diesen Experimenten wurden die Auswirkungen verschiedener Prozessparameter untersucht. Der Abstand zwischen der Lampe und dem Wafer hat einen starken Einfluss auf die Ozonkonzentration. Dazu ist die Wachstumszeit variiert worden. Auf den Oxidschichten wurden n-TOPCon Schichten abgeschieden und getempert. Der Einfluss der Tempertemperatur (800°C und 900°C) wurde ebenfalls getestet. Die symmetrischen Proben wurden mittels QSSPC untersucht. Die in Abbildung 33 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass das vereinfachte Verfahren mit der Excimer-Lampe ähnliche Passivierungsqualitäten wie die Referenzgruppe erreichen kann. Ein Optimum der Lebensdauer mit 0.5cm Abstand und 1 Minute Wachstumszeit ist identifiziert worden.

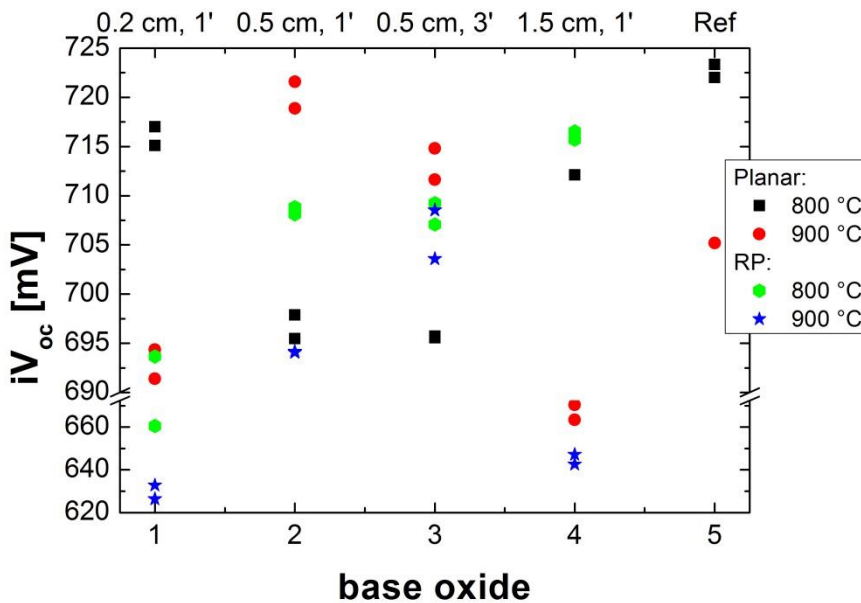


Abbildung 33 Ergebnisse der QSSCP-Messungen mit variierten Abständen, Wachstumszeit und Tempertemperaturen. Die Oxidtunnelschichten der Referenzproben wurden nasschemisch in HNO<sub>3</sub> aufgewachsen.

Die Fortführung der Experimente zur weiteren Charakterisierung der nasschemisch und mittels eines Excimer-Strahlers (der Firma Heraeus Noblelights) erzeugten ultra-dünnen Oxidschichten fokussierte sich auf den Einfluss der Prozessparameter der Oxidation und die resultierende Stöchiometrie der Oxidschichten sowie die damit verbundene Passiviereigenschaften im Schichtstapel der TOPCon Struktur. Um besser zu verstehen welche Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Tunneloxidschicht haben wurden zunächst der Abstand zur Strahlungsquelle (Intensität) und die Expositionsdauer variiert. Die Passivierungswerte ( $iV_{oc}$ ) der untersuchten Tunneloxidschichten nach symmetrischer Abscheidung der Phosphor-dotierten n-TOPCon Schichten und Tempern (bei 800 und 900°C) sind in Abbildung 34 dargestellt. Der Einfluss der Tempertemperatur (800°C und 900°C) mit dem eine Änderung der Morphologie der dotierten Si-Schicht von amorph zu semikristallin einhergeht wurde dabei auch getestet. Die Lebensdauer der symmetrischen Proben wurde mittels QSSPC bestimmt. Insgesamt konnten sehr hohe  $iV_{oc}$  Werte

sowohl auf planaren wie auch auf texturierten Proben erzielt werden. Bei den Proben mit texturierter Oberfläche werden jedoch bei der HNO<sub>3</sub> Referenz und bei den UV/O<sub>3</sub> Oxiden, die bei nur einer Minute Expositionszeit aufgewachsen wurden ein geringerer iV<sub>oc</sub> erreicht. Als mögliche Ursache hierfür wurde angenommen, dass entweder die Dicke des Oxids nicht ausreichend ist oder bzw. und die Stöchiometrie des Oxids einen Einfluss auf die thermische Stabilität des Oxids haben kann.

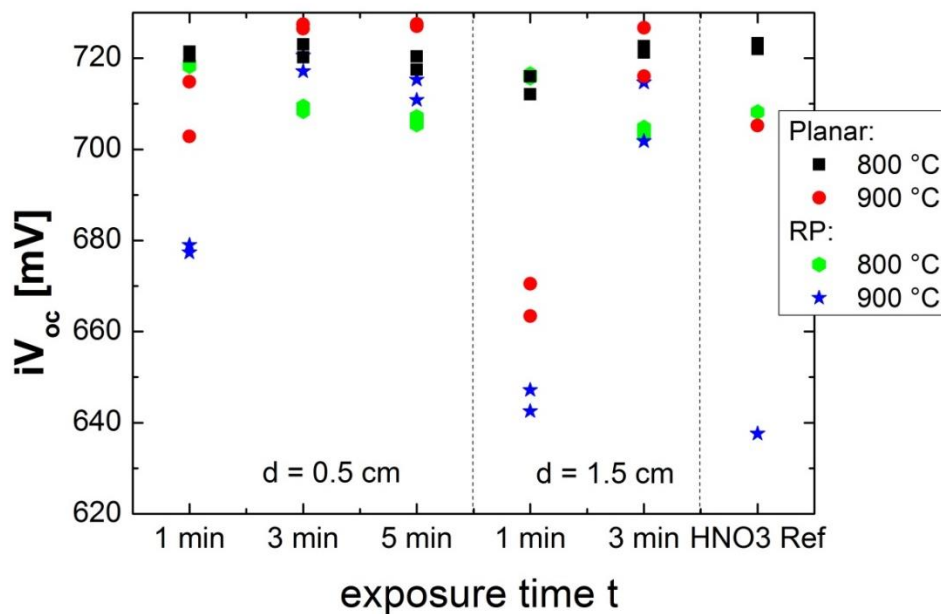


Abbildung 34 Ergebnisse der QSSCP-Messungen mit variierten Abständen, Expositionszeit und Temperaturen. Die Oxidtunnelschichten der Referenzproben sind nasschemisch in einer konzentrierten HNO<sub>3</sub>-Lösung bei 110°C aufgewachsen worden.

Die Dicke der UV/O<sub>3</sub> Schichten nimmt zu mit zunehmender Expositionsdauer und geringerem Abstand zur Strahlungsquelle (kann mit spektraler Ellipsometrie und XPS-Messungen überprüft werden). Des Weiteren bestätigt die XPS Analyse der dünnen Tunneloxidschichten die Hypothese, dass es Unterschiede bzgl. der Stöchiometrie (der Suboxidstrukturen) gibt bei den unterschiedlich erzeugten Oxiden. Für die UV/O<sub>3</sub> Oxide werden folgende Tendenzen beobachtet:

- Abhängigkeit von Expositionsdauer:
  - Si<sup>2+</sup> (SiO) Peak ↓
  - Si<sup>3+</sup> (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Peak ↑
  - Si<sup>4+</sup> (SiO<sub>2</sub>) Peak ↑
  - Si<sup>+</sup> (Si<sub>2</sub>O) Peak bleibt const.
- Abhängigkeit von Abstand zur Strahlungsquelle
  - Je näher, desto ↑ der Si<sup>4+</sup> (SiO<sub>2</sub>) Peak

Beim Vergleich des  $\text{HNO}_3$  Oxids mit dem  $\text{UV}/\text{O}_3$  Oxid ( $t=3$  min,  $d=0,5$  cm), die beide eine sehr ähnliche Oxiddicke aufweisen, können die folgenden Unterschiede festgestellt werden:

- $\text{UV}/\text{O}_3$  Oxid:  $\text{Si}^{2+}$  und  $\text{Si}^{3+}$  Peaks starker ausgeprägt  
 → großer Anteil an Sauerstoffreichen Suboxiden (ähnlich wie stöchiometrisches  $\text{SiO}_2$ )
- $\text{HNO}_3$  Oxid: geringerer Anteil an Sauerstoffreichen Suboxiden

Bringt man diese Ergebnisse zusammen lassen sich folgende Aussagen über die Korrelationen bzgl. der Stöchiometrie ( $\text{Si}^{3+}$  Anteil) und der  $iV_{\text{OC}}$ -Werten bei  $900^\circ\text{C}$  Annealing Temperatur (thermischen Stabilität der Tunneloxide) machen (Abbildung 35):

- $iV_{\text{OC}}$  nimmt ab bei
- Kurzer Expositionsdauer  $t$
- Großem Abstand  $d$
- $\text{HNO}_3$
- Anforderungen um eine stabile Passivierung zu erzielen
- min.  $\text{SiO}_x$ -Dicke
- hoher Anteil an  $\text{Si}^{3+}$  (ähnlich wie stöchiometrisches  $\text{SiO}_2$ )

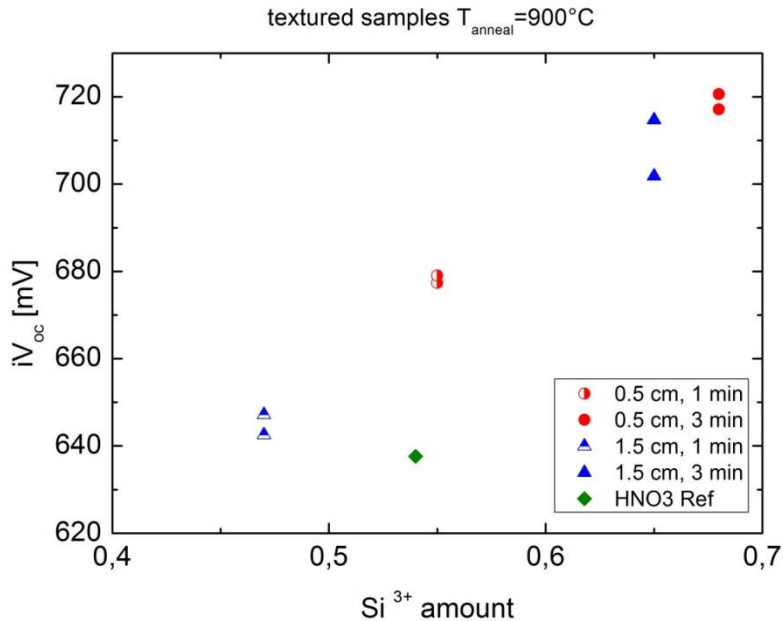


Abbildung 35 Korrelation  $\text{Si}^{3+}$  Anteil mit  $iV_{\text{OC}}$  der Proben mit texturierter Oberfläche bei  $T_{\text{anneal}}=900^\circ\text{C}$ .

Die hier zusammengefassten Ergebnisse wurden im Rahmen der Konferenz SiliconPV 2014 eingereicht, als Vortrag präsentiert und in den Proceedings als Review Paper veröffentlicht. Die

hohen erzielten  $iV_{OC}$  Werte werden später als Benchmarks für die  $AlO_x$ -Tunnelschichten dienen, die in der Kammer 1 der SINGULAR PECVD Anlage optimiert werden sollten.

Die Untersuchungen der ultradünnen Tunneloxid Schichten an n-TOPCon Teststrukturen (Abbildung 36) wurden weitergeführt. Dabei wurden neben den zuvor ausführlich betrachteten mittels  $UV/O_3$  erzeugten dünnen Tunneloxidschichten auch nasschemisch in ozonisiertem Wasser erzeugte Oxide ( $DI-H_2O+O_3$ ) detaillierter betrachtet. An Hand von  $iV_{OC}$  Proben wurde ermittelt, ob sich eine längere Expositionsdauer als vorteilhaft erweist bzgl. der Passivierungswirkung. Die bisherigen Ergebnisse (Abbildung 37) deuteten darauf hin, dass ein weiterer Anstieg der  $iV_{OC}$ -Werte bei längerer Expositionsdauer und einer Annealing Temperatur ( $T_{anneal}$ ) von  $900^\circ C$  für die  $DI-H_2O+O_3$  Proben zu erwarten ist.

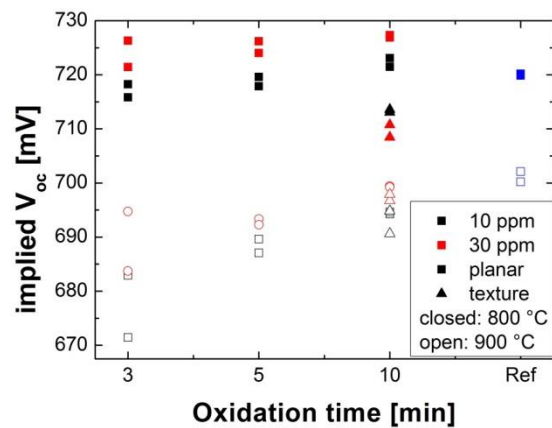
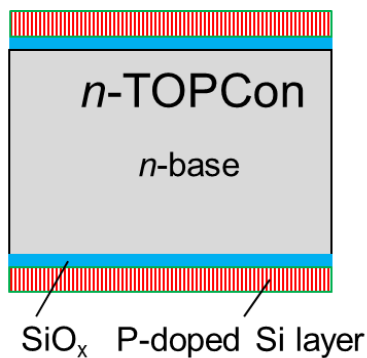


Abbildung 36 Schematische Darstellung der n-TOPCon  $iV_{OC}$ -Teststruktur

Abbildung 37  $iV_{OC}$ -Werte der nasschemisch mittels  $O_3$  oxidierten Proben und der in  $HNO_3$  oxidierten Referenz

Die Ergebnisse der  $iV_{OC}$  Proben des im Anschluss durchgeführten Experiments bestätigen die erwartete Tendenz. Bei einer Expositionsdauer von 15 min können bei den Proben, die in  $DI-H_2O+O_3$  oxidiert wurden vergleichbare  $iV_{OC}$  Werte wie für den  $UV/O_3$  Referenzprozess ( $t=3min$ ,  $d=0.5 cm$ ) bei einer  $T_{anneal}=900^\circ C$  erzielt werden (Abbildung 38). Es kann daraus gefolgert werden, dass die  $DI-H_2O+O_3$  Oxide eine vergleichbare thermische Stabilität aufweisen und somit auch für eine Applikation in einer TOPCon Solarzelle in Frage kommen.

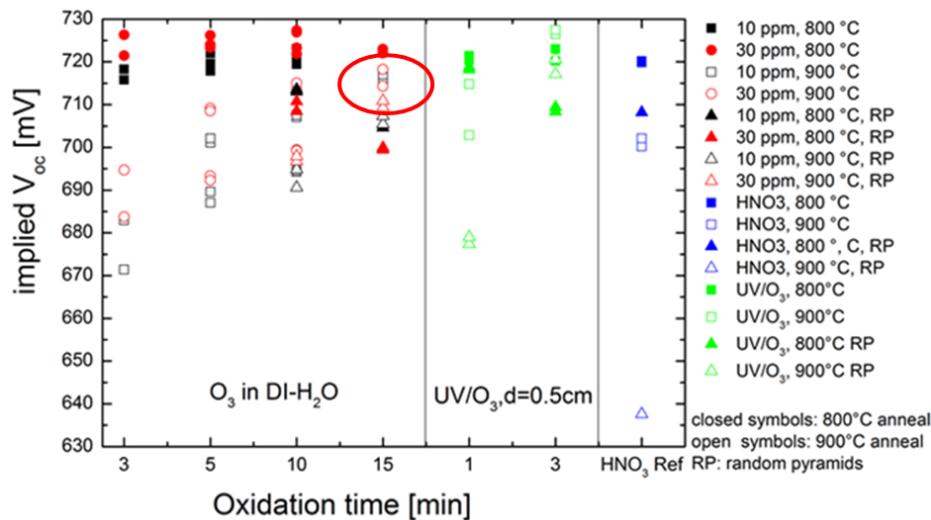


Abbildung 38  $iV_{oc}$ -Werte der nasschemisch mittels  $O_3$  oxidierten Proben, der mittels  $UV/O_3$  oxidierten Referenzen und der in  $HNO_3$  oxidierten Referenz

Neben der Charakterisierung der  $DI-H_2O+O_3$  Tunneloxidschichten in  $iV_{oc}$  Proben wurde auch deren Stöchiometrie und Schichtdicke mittels XPS analysiert. Mit zunehmender Prozesszeit ist eine Zunahme der Dicke der  $SiO_x$ -Schicht zu verzeichnen (Abbildung 39). Die Schichtdicke wird jedoch bei der XPS Messung bei einem Winkel von  $0^\circ$  ungefähr um den Faktor 3 unterschätzt. Die reale Dicke liegt bei ca. 1.1-1.3 nm (mittels TEM bestimmt) anstelle von ca. 0.4-0.5 nm. Die Dicke des  $DI-H_2O+O_3$  Oxids liegt zwar noch etwas unter der des  $UV/O_3$  und  $HNO_3$  Oxids scheint aber schon ab einer Dicke von 0.4 nm, die bei einer 15 minütigen Expositionsdauer erreicht wird, eine gute Passivierung zu haben.

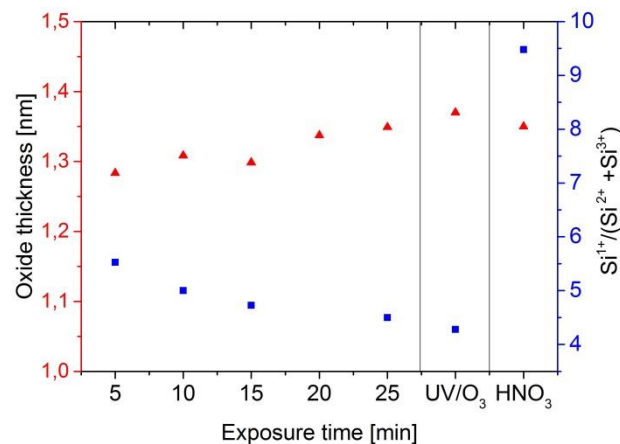


Abbildung 39 Dicke der  $SiO_x$ -Schicht und Verhältnis der substöch. Spezies in Abhängigkeit von der Expositionszeit für den  $DI-H_2O+O_3$  Prozess und für den  $UV/O_3$  und  $HNO_3$  Referenzprozess



Wird das Verhältnis der substöchiometrischen Spezies mit niedriger Oxidationszahl ( $\text{Si}^{1+}$ ) zu hoher Oxidationszahl ( $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ) betrachtet, so nimmt der Anteil an  $\text{Si}^{1+}$  ab und der Anteil an  $\text{Si}^{2+}$  und  $\text{Si}^{3+}$  mit der Prozesszeit für die  $\text{DI-H}_2\text{O}+\text{O}_3$  Oxide zu (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Der resultierende Wert für das Verhältnis der Spezies wird damit kleiner und erreicht einen ähnlichen Wert wie für das  $\text{UV/O}_3$  Oxid (außer für eine Expositionsdauer von 20 min, während der es zu einem Abfall der  $\text{O}_3$ -Konzentration während dem Prozess kam). Der Wert für das  $\text{HNO}_3$  Oxid ist deutlich höher. Es kann daher abgeleitet werden, dass die Stöchiometrie der  $\text{DI-H}_2\text{O}+\text{O}_3$  und  $\text{UV/O}_3$  Oxide sich ähnlich verhält. Dies kann wiederum mit dem ablaufenden Oxidationsmechanismus und der reaktiven oxidierenden Spezies korreliert werden. Beim  $\text{UV/O}_3$ -Prozess werden in einer hochenergetischen Reaktion Sauerstoffmoleküle zur Dissoziation gebracht, so dass atomarer Sauerstoff oder Sauerstoffradikale in größeren Mengen schnell zu einer Oxidation der Si-Grenzfläche führen. Die beiden Sauerstoffspezies sind gleichzeitig auch diejenigen Spezies, die durch die entstehende  $\text{SiO}_x$ -Schicht diffundieren können und mit ungesättigten Si-Bindungen reagieren. Dies führt dazu, dass mehr höher oxidierte substöchiometrische Spezies an der Grenzfläche vorliegen. Bei der Oxidation in  $\text{DI-H}_2\text{O}+\text{O}_3$  ist ein ähnlicher Oxidationsmechanismus anzunehmen, jedoch läuft dieser etwas langsamer in wässriger Lösung ab. Bei der Oxidation in  $\text{HNO}_3$  ist noch nicht vollständig geklärt, welches die oxidierende Spezies ist ( $\text{NO}^+$ ,...). Es kann aber angenommen werden anhand der resultierenden Stöchiometrie, dass weniger der diffusionsaktiven Spezies vorliegt, die mit ungesättigten Bindungen in der  $\text{SiO}_x$ -Schicht reagieren kann.

Wie auch in den Ergebnissen des vorab beschriebenen Experiments konnte auch bei dieser Untersuchung ein hoher Anteil an Sauerstoffreichen Suboxiden in der Tunneloxidschicht mit einer guten thermischen Stabilität (bei  $T_{\text{anneal}}=900^\circ\text{C}$ , insbesondere bei Proben mit einer texturierten Oberfläche) und hohen  $iV_{\text{OC}}$ -Werten korreliert werden. Es wurde vermutet, dass es bei den Proben mit weniger Sauerstoffreichen Oxiden schneller zu Rissen (Pinholes) in der Oxidschicht kommt und somit die Passivierung beeinträchtigt wird. Um diesen Sachverhalt zu prüfen wurden von den vorhandenen texturierten  $iV_{\text{OC}}$  Proben (mit  $\text{UV/O}_3$  und  $\text{HNO}_3$  Oxid) Querschliffproben der Grenzfläche hergestellt und mittels TEM analysiert (Abbildung 40).

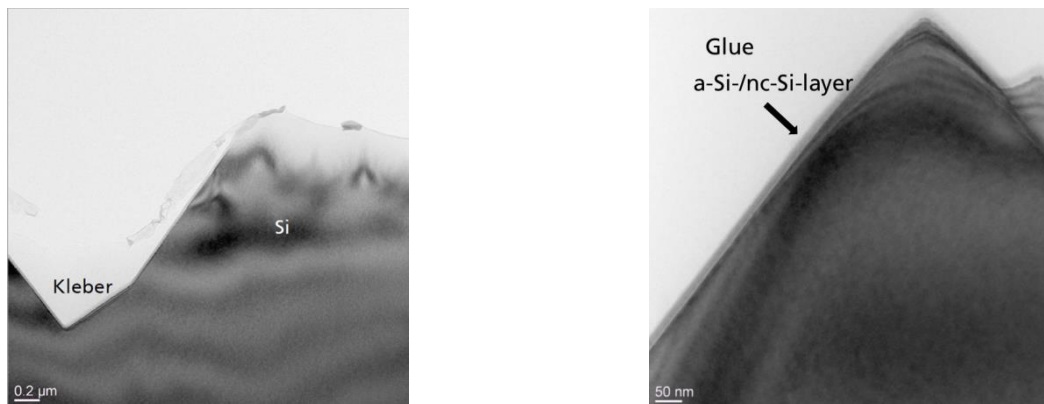


Abbildung 40 TEM Aufnahme der Querschliffproben mit texturierter Oberfläche

Wie in der Abbildung 41 und in der Abbildung 42 zu sehen findet man bei der Probe mit  $\text{HNO}_3$  Oxid Risse in der  $\text{SiO}_x$ -Schicht an der Grenzfläche. Bei der Probe mit  $\text{UV/O}_3$  Oxid ist die Grenzfläche homogen und die  $\text{SiO}_x$ -Schicht weist keine Risse auf (Abbildung 43). Die Annahmen, dass es bei den Proben mit weniger Sauerstoffreichen Oxiden schneller zu Rissen in der Oxidschicht kann daher bestätigt werden.

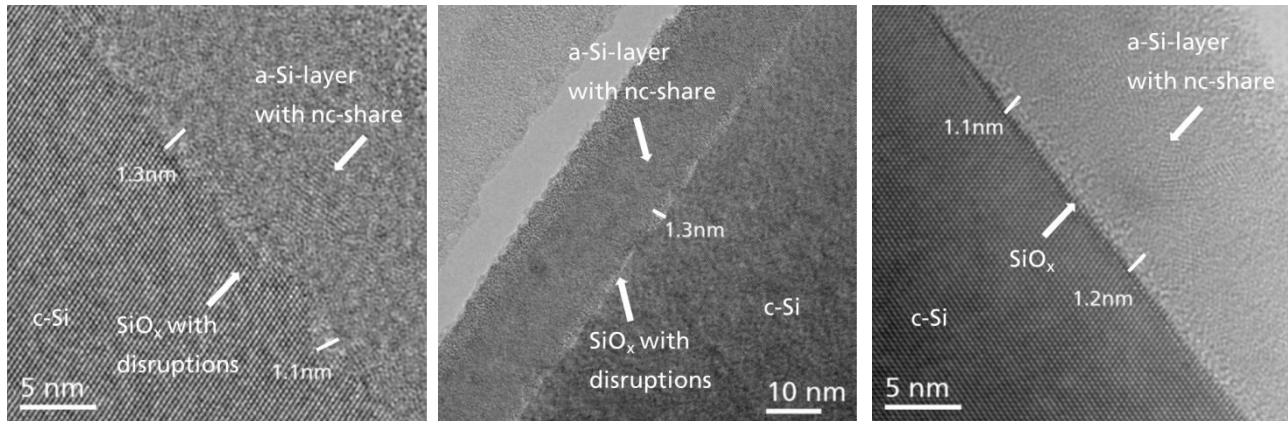


Abbildung 41 TEM Querschliffprobe des  $\text{HNO}_3$  Oxids (Detail)      Abbildung 42 TEM Querschliffprobe des  $\text{HNO}_3$  Oxids (größerer Ausschnitt)      Abbildung 43 TEM Querschliffprobe des  $\text{UV/O}_3$  Oxids (Detail)

Die im Bericht vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen der Silicon PV 2015 und IEEE PVSC 2015 jeweils als Oral Präsentation vorgestellt und als Journal Paper veröffentlicht.

*Durchführung von Bestrahlungsversuchen mit VUV und UV-C Strahlern zum Erzeugen von Tunneloxiden und Vortest des neuen für 156er Waferformat geeigneten Hg-Dampfstrahlers an n-TOPCon Strukturen mit plan. und text. Oberfläche*

Im ersten Experiment mit dem neuen Hg-Dampfstrahler wurden der Abstand vom Strahler zur Probe ( $d=0,5$  cm und 1 cm) und die Expositionszeit ( $t=1,2,3$  min) variiert um ein geeignetes Prozessfenster zu identifizieren.

Neben der Oxidation mit dem Hg-Dampfstrahler wurden folgende Oxidationsprozesse zur Herstellung des Tunneloxids untersucht:

- UV Excimer Strahler ( $\text{UV/O}_3$ ,  $t=3$  min,  $d=0.5$  cm)
- $\text{HNO}_3$
- $\text{DI-O}_3$  in RENA Hand-Nassbank ( $[\text{O}_3]=40$  ppm,  $t=10$  min)

In Abbildung 44 und Abbildung 45 sind die  $iV_{oc}$  Werte der nTOPCon Teststrukturen mit planaren und texturierten Oberflächen, die entweder bei  $T_{anneal}=800^\circ\text{C}$  (60 min) oder  $900^\circ\text{C}$  (10 min) aktiviert wurden, dargestellt.

Für die Proben, die mit dem neuen Hg-Dampfstrahler oxidiert wurden ist unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit ein Anstieg der  $iV_{OC}$  Werte mit zunehmender Prozesszeit und mit geringer werdendem Abstand zwischen Strahler und Probe zu beobachten. In den vorangegangenen Experimenten mit dem Excimerstrahler wurden ähnliche Tendenzen erhalten. Auf planarer Oberfläche können für  $T_{anneal}=800^{\circ}C$  max.  $iV_{OC}$  Werte von ca 725 mV und für  $T_{anneal}=900^{\circ}C$  von ca. 715 mV für  $d=0,5$  und  $t=3$  min erreicht werden, auf texturierter Oberfläche für die gleichen Prozessparameter respektive 720 mV und 690 mV.

Die erhaltenen Werte sind vergleichbar zu denen, die für die Oxidation mit dem Excimerstrahler erzielt wurden, entsprechen aber nicht den  $iV_{OC}$  Werten, die mit dem Excimerstrahler in früheren Experimenten erzielt werden konnten (auf plan. Und text. OF  $>720$  mV für beide  $T_{anneal}$ ). Im Rahmen dieses Experiments wurde die beste Passivierung mit der Oxidschicht, die in ozonisiertem Wasser hergestellt wurde erzielt. In einem Nachfolgeexperiment sollte geklärt werden, ob bereits die optimalen Parameter für die Oxidation mit dem Hg-Dampfstrahler gefunden wurden, oder ob bspw. ein geringerer Abstand oder eine längere Expositionszeit die Oxidqualität und die damit verbunden Passivierungseigenschaften der Teststruktur positiv beeinflusst. Leider konnte das Folgeexperiment nicht mehr durchgeführt werden, da der Strahler kurzfristig an Heraeus Noblelight zurückgesendet werden musste und bis zum Ende des Projekts nicht mehr für weitere Experimente zur Verfügung gestellt werden konnte.

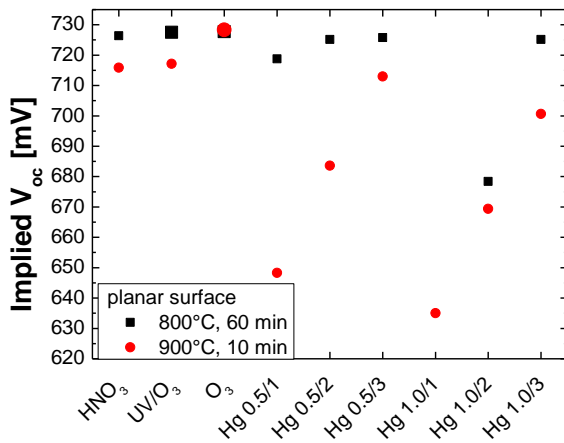


Abbildung 44  $iV_{OC}$  Werte der Proben mit planarer Oberfläche für  $T_{anneal}=800$  und  $900^{\circ}C$ .

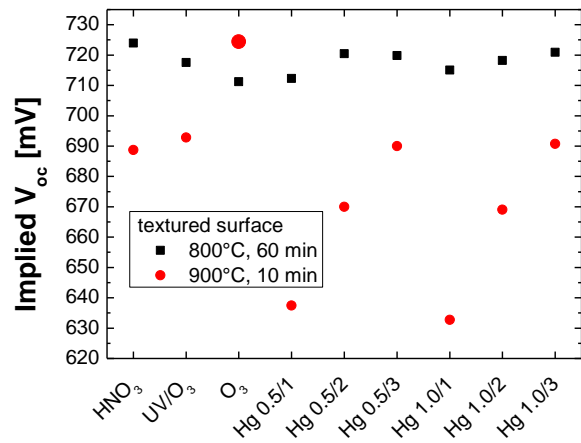


Abbildung 45  $iV_{OC}$  Werte der Proben mit texturierter Oberfläche für  $T_{anneal}=800$  und  $900^{\circ}C$ .

## Abscheidung von intrinsischen a-Si:H Schichten

Mit der von SINGULUS hergestellten und am Fraunhofer ISE aufgestellten Beschichtungsanlage Singular XP sollen Passivierungsschichten mittels ICP-PECVD Verfahren abgeschieden werden. Als vielversprechendste Kandidaten für die Oberflächenpassivierung sollen dabei zunächst klassische intrinsische amorphe Siliziumschichten zur Passivierung untersucht werden. Anhand von entsprechend symmetrisch hergestellten Teststrukturen wurde die Güte der Passivierung durch die Messungen der Ladungsträgerlebensdauer bestimmt und die Homogenität der Passivierung über die gesamte Probenoberfläche mittels lebensdauerkalibrierten Photolumineszenz PL Aufnahmen analysiert. Hierfür wurden alkalisch texturierte 4" FZ n-Typ 1 Ohm\*cm mit einer Dicke von 200 µm oder 156 mm<sup>2</sup> Cz n-Typ ca.3,5 Ohm\*cm mit einer Dicke von ca. 180 µm verwendet. Zur Charakterisierung der Schichtdicke und Bandlücke der i-a-Si Schichten wurden Spektrale Ellipsometrie SE Messungen an FZ Proben mit glanzgeätzter glatter Oberfläche durchgeführt.

Nachdem die Anlage mit den Prozessgasen SiH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> in Betrieb genommen wurde, konnten erste Untersuchungen der i-a-Si Schichten, die in Prozesskammer 4 (PS 4) abgeschieden wurden durchgeführt werden. Hier wurde zunächst eine Variation der in Abbildung 47 dargestellten Prozessparameter durchgeführt und deren Einfluss auf die Schichteigenschaften (Schichtdicke  $d_{i-a-Si(H)}$ , Bandlücke  $E_g$ ) und die Passivierungsqualität untersucht. Eine schematische Darstellung der SINGULAR XP Anlage ist in Abbildung 46 zu finden.

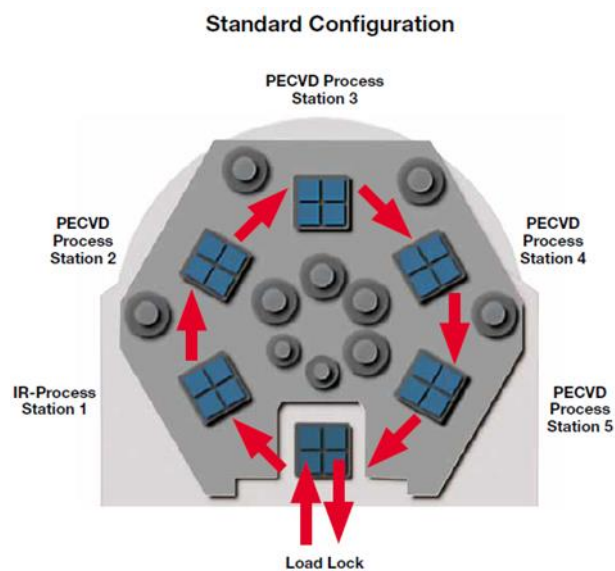


Abbildung 46 Schematische Darstellung der SINGULAR XP PECVD Anlage

Abbildung 47 Prozessparametervariation

Heizzeit	Prozesszeit	PS1 Heizleistung	PS2 SH	PS3 SH	PS4 SH	Leistung	SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
(ms)	(ms)	(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(W)	(sccm)	(sccm)
10000	10000	0	200	200	200	1000	300	300
15000	7500	5	300	300	300	750	400	400
	5000	15	(1 x 0)			1250	500	500
		20					270	330
		25					330	270
		30					450	450
		35					480	420
							420	480

In einem ersten Experiment wurde der Einfluss der Heizleistung in PS 1 (Prozesskammer in der das Vorheizen der Proben stattfindet) auf die Schichteigenschaften und die Passivierungsqualität untersucht. Hierbei wurden Heizleistungen von 0-35 % untersucht. Alle anderen Prozessparameter wurden konstant belassen. Wie in Abbildung 48 dargestellt ist nehmen die Bandlücke und Schichtdicke mit zunehmender Heizleistung ab. Bei einer Leistung >25 % liegt man in etwa bei einer Bandlücke von 1,7 eV, die typischerweise für i-a-Si Schichten erhalten wird.

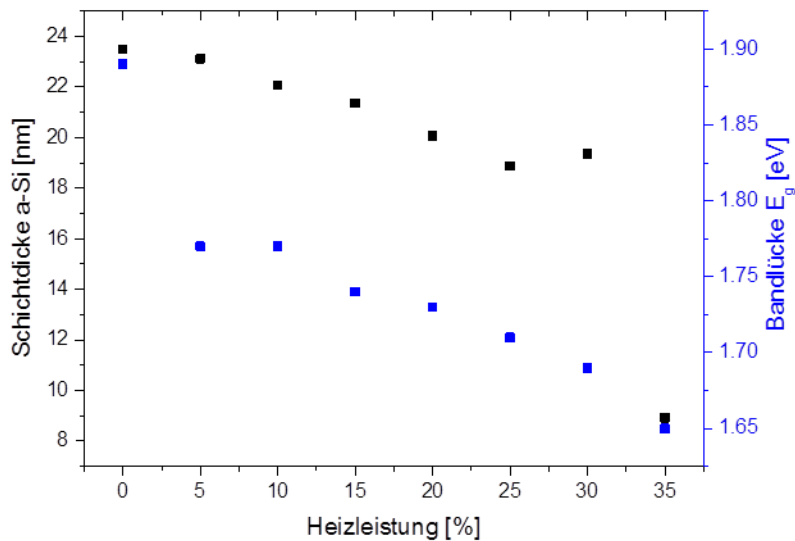


Abbildung 48 Schichtdicke und Bandlücke in Abhängigkeit von der Heizleistung in PS1

Da plane Proben weniger stark auf Temperatureintrag reagieren als Proben mit texturierter Oberfläche wurden für den Test bzgl. der Passivierungsqualität Heizleistungen von 20, 25 und 30 % betrachtet, für die eine Bandlücke  $E_g = \pm 1,7$  eV erhalten wurde. Für Heizleistungen von 20 und 25 % werden vergleichbare effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$  und  $iV_{OC}$  Werte wie für die Referenzprobe, die an einer anderen PECVD Anlage in unserem Labor hergestellt wurde erhalten. Für eine Heizleistung von 30 % beginnt die Passivierung stark zu degradieren (Abbildung 49).

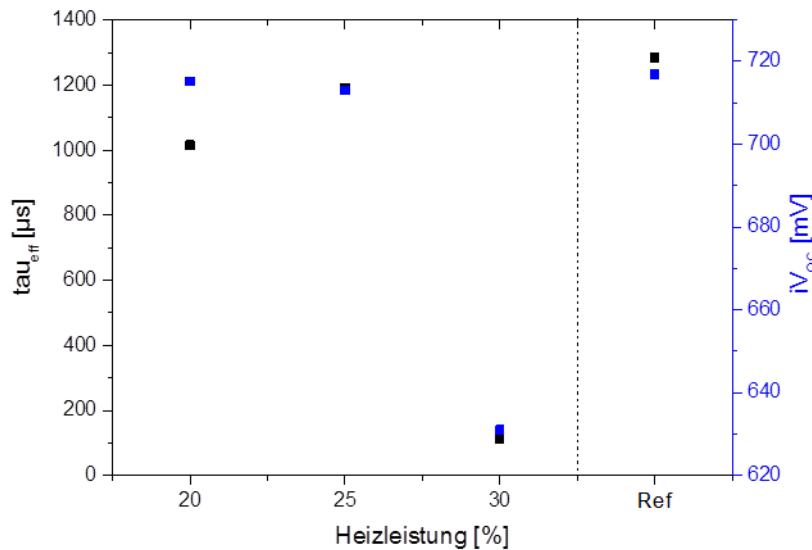


Abbildung 49 Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$  und  $iV_{OC}$  Werte in Abhängigkeit von der Heizleistung (vor Annealing), Proben: FZ Material texturiert.

Nachdem ein erstes Prozessfenster identifiziert werden konnte wurde (eine Woche später) versucht die Ergebnisse des vorangegangenen Experiments zu reproduzieren. Hierbei wurde der Einfluss der Heizleistung in PS1 für Werte von 20, 25, 30, 35 und 40% auf die Passiviergüte untersucht. Es wird beobachtet, dass die Passivierung in diesem Experiment auch für höhere Heizleistungen (bis 35%) stabil ist und erst für 40% beginnt zu degradieren (siehe Abbildung 50). Die Proben mit der besten Passivierung wurden im Anschluss einen Annealing Schritt (4x15 min bei  $T=180^{\circ}C$ ) ausgesetzt. Für die Proben, die bei 30 und 35 % Heizleistung hergestellt wurden, konnte durch die Behandlung eine Steigerung der Passiviergüte beobachtet werden, bei der Probe die bei einer Heizleistung von 40% hergestellt wurde sanken die  $\tau_{eff}$  und  $iV_{OC}$  Werte durch diesen Prozessschritt wieder weiter ab (siehe Abbildung 51).

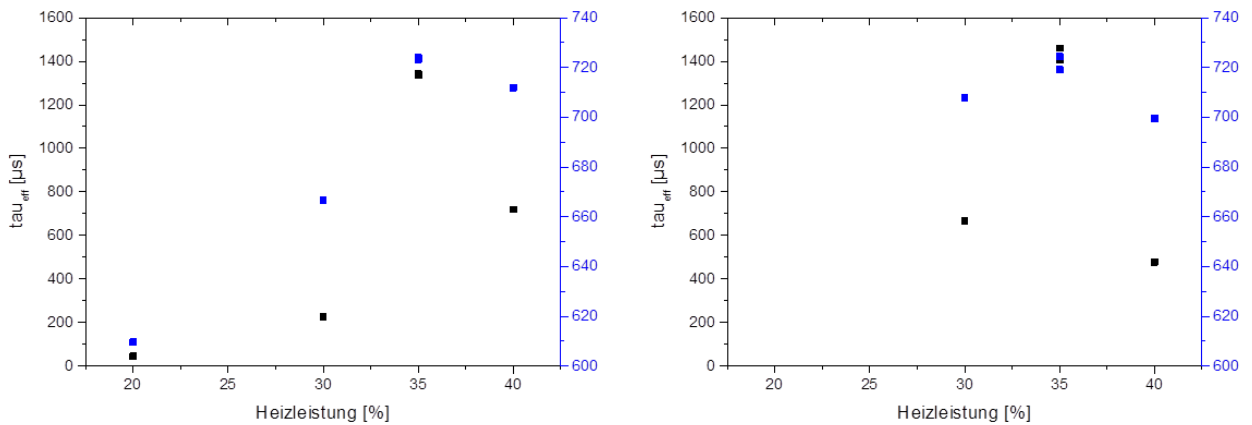


Abbildung 50  $\tau_{\text{eff}}$  und  $iV_{\text{OC}}$  Werte in Abhängigkeit von der Heizleistung (vor Annealing), Proben: FZ Material texturiert.   
 Abbildung 51  $\tau_{\text{eff}}$  und  $iV_{\text{OC}}$  Werte in Abhängigkeit von der Heizleistung (nach Annealing), Proben: FZ Material texturiert.

Da Schwankungen bzgl. des Prozessoptimums beobachtet wurden, wurde im nächsten Schritt die Reproduzierbarkeit des Prozesses getestet. Hierbei wurde auch untersucht, welchen Einfluss das Reinigen der Kammer mit  $\text{NF}_3$  auf die Reproduzierbarkeit der Passivierungsergebnisse hat.

An einem Prozesstag werden nur minimale Schwankungen bzgl.  $\tau_{\text{eff}}$  und  $iV_{\text{OC}}$  beobachtet. Nach dem  $\text{NF}_3$  Ätzen sind ca. 3 Prozessläufe erforderlich bis in etwa wieder eine vergleichbare Passivierungsqualität erzielt werden kann (Abbildung 52).

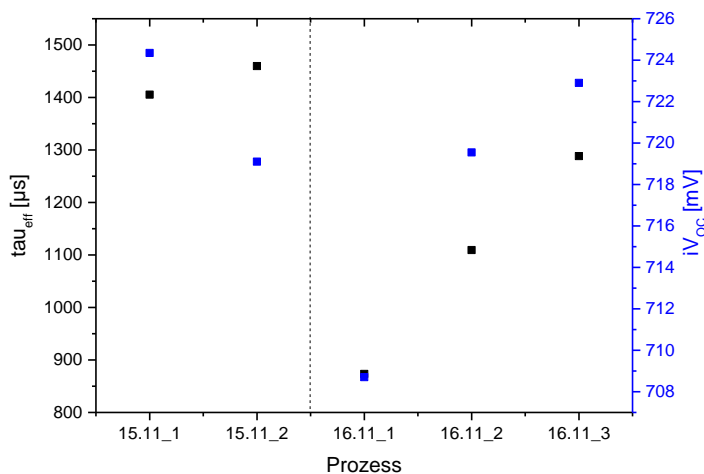


Abbildung 52 Reproduzierbarkeit  $\tau_{\text{eff}}$  und  $iV_{\text{OC}}$  Werte von Prozess zu Prozess und nach  $\text{NF}_3$  Reinigung der Prozesskammer (vor Annealing), Proben: FZ Material texturiert.

In Abbildung 53 sind die  $\tau_{\text{eff}}$  und  $iV_{\text{OC}}$  Werte für eine Variation der Plasmaleistung (750, 1000, 1250 W) dargestellt. Mit zunehmender Plasmaleistung wird eine Abnahme der Passivierungsqualität beobachtet.

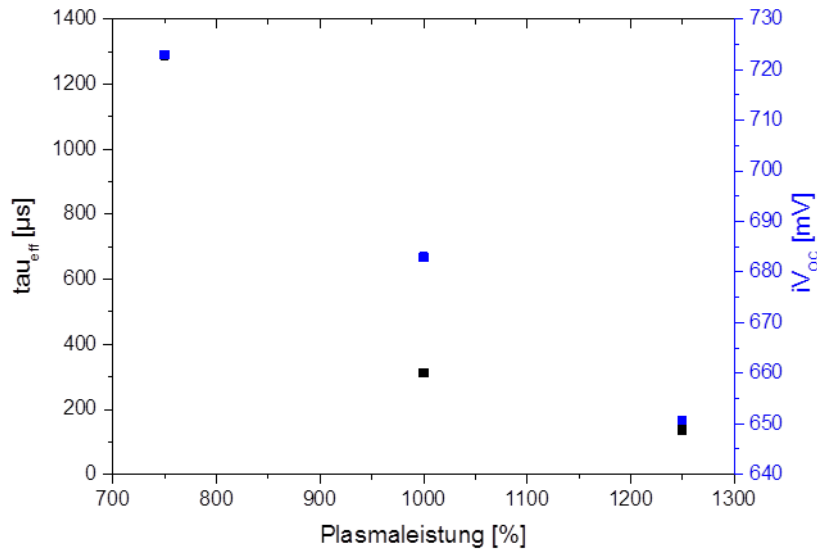


Abbildung 53  $\tau_{\text{eff}}$  und  $iV_{\text{OC}}$  Werte in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (vor Annealing), Proben: FZ Material texturiert.

Für die erhaltenen Optima Werte bzgl. der Heizleistung in PS1 und Plasmaleistung in PS4 wurde eine Variation der Gasflussverhältnisse  $\text{SiH}_4:\text{H}_2$  (in sccm) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 aufgetragen. Für Gasflussverhältnissen ungleich 1:1 wie beispielweise bei 330:270 oder 480:420 sccm oder bei höheren Gasflüssen wie 500:500 sccm kann eine Verbesserung der Passivierung im Vergleich zu den vorab untersuchten 300:300 sccm erzielt werden.



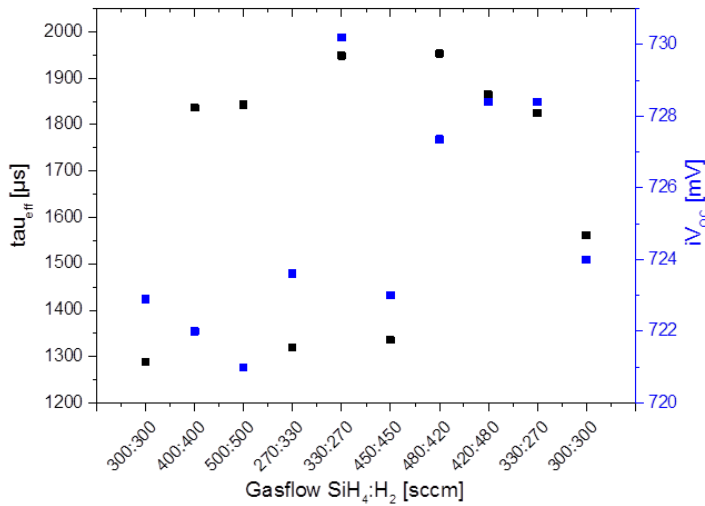


Abbildung 54 tau<sub>eff</sub> und iV<sub>oc</sub> Werte in Abhängigkeit von dem Gasflowratio SiH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> (vor Annealing), Proben: FZ Material texturiert.

Im nächsten Versuch wurden die vielversprechendsten Prozessbedingungen (Plasmaleistung 750 W, Gasflussverhältnis 480:420 sccm) an großflächigen (156 mm<sup>2</sup>) Proben aus texturierten Cz Material evaluiert. Hierbei wurde zunächst wieder die Heizleistung in PS1 variiert, da diese Proben eine geringere Dicke haben. Wie Abbildung 55 zu entnehmen liegt das Optimum bzgl. der Heizleistung bei diesen Proben bei reproduzierbar bei 25 (bis 30)%. Wird ein Annealing (4 x 15 min bei 180°C) nach der Beschichtung durchgeführt so steigen die tau<sub>eff</sub> Werte auf das Doppelte der Ursprungswerte an und erreichen das Niveau der Referenz.

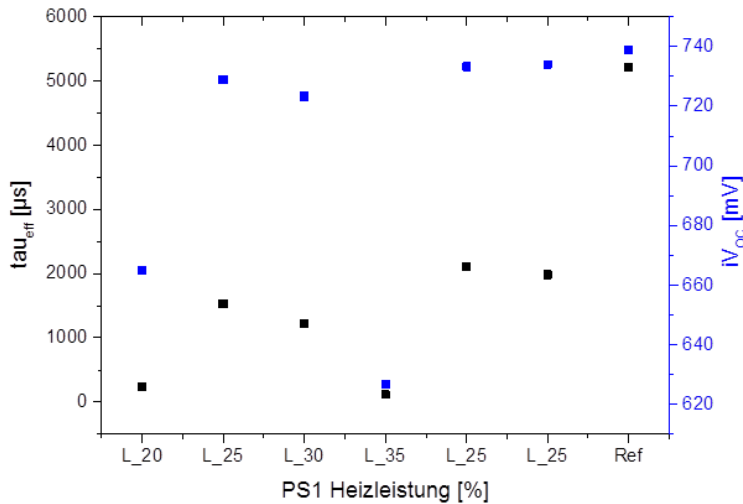


Abbildung 55 tau<sub>eff</sub> und iV<sub>oc</sub> Werte in Abhängigkeit von der Heizleistung (vor Annealing), Proben: Cz Material texturiert.

Abschließend wurde nochmals der Einfluss des Gasflussverhältnisses (300:300 und 500:500) auf die Passivierungsqualität und deren Homogenität für alle 4 Positionen auf einem Beschichtungstray untersucht. Hierfür wurden mittels QSSPC die  $\tau_{\text{eff}}$  und  $i_{\text{Voc}}$  Werte an 5 Punkten auf jeder Probe bestimmt und PL Aufnahmen gemacht (jeweils vor und nach Annealing 60 min bei 180°C).

#### **PS4: 750W, 300sccm SiH<sub>4</sub>, 300sccm H<sub>2</sub>**

Vor Annealing können in Position 1 (bis auf obere linke Ecke) und 4 vergleichbare  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und eine gute Homogenität über die Probenfläche beobachten werden. In Position 2 wird eine kreisförmige Inhomogenität beobachtet und die  $\tau_{\text{eff}}$  Werte sind geringer. Durch das Annealing kann eine Verdoppelung der  $\tau_{\text{eff}}$  Werte mit max. Werte von knapp 4 ms erreicht werden (Abbildung 56 und Abbildung 57).

#### **PS4: 750W, 500sccm SiH<sub>4</sub>, 500sccm H<sub>2</sub>**

Wie auch für das Gasflussverhältnis 300:300 sccm können in Position 1, 3 und 4 vergleichbare  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und eine gute Homogenität über die Probenfläche beobachten werden. In Position 2 wird auch eine kreisförmige Inhomogenität beobachtet und die  $\tau_{\text{eff}}$  Werte sind geringer. Das Gesamtniveau der  $\tau_{\text{eff}}$  Werte ist jedoch für ein Gasflussverhältnis von 500:500 sccm höher, so dass nach Annealing Maximalwerte > 4 ms erzielt werden können. Zudem wird eine Verbesserung der Homogenität über die Probenfläche verzeichnet (Abbildung 58 und Abbildung 59).

Zusammenfassend kann berichtet werden, dass bereits nach einer sehr kurzen Zeit von zwei Wochen vergleichbar gute Passivierungsergebnisse wie mit dem Referenzprozess möglich waren. Im nächsten Schritt wurde der Prozess auf Prozesskammer 3 PS3 übertragen und evaluiert.

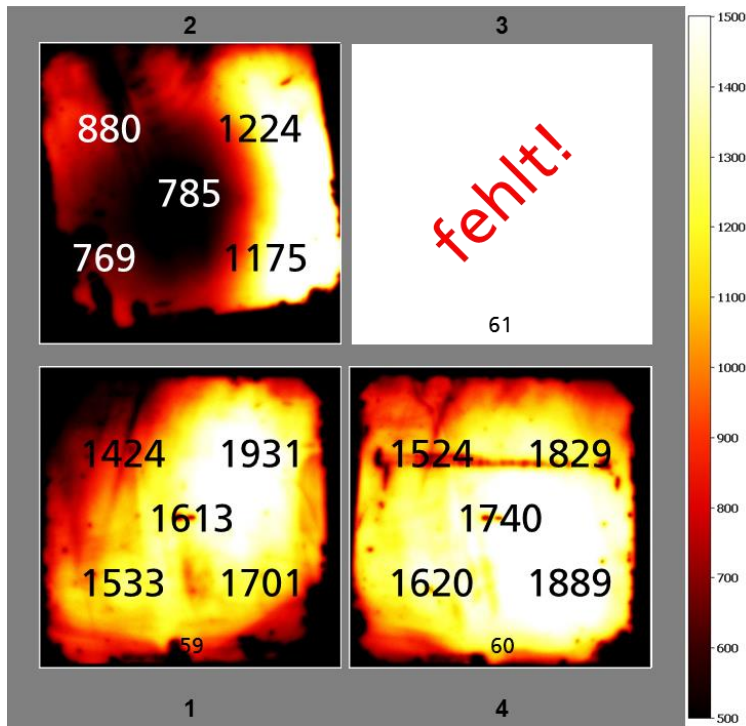


Abbildung 56  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben vor Annealing, PS4: 750W, 300sccm  $\text{SiH}_4$ , 300sccm  $\text{H}_2$ , Proben: Cz Material texturiert

Werte im Bild = LT ( $\mu\text{s}$ )

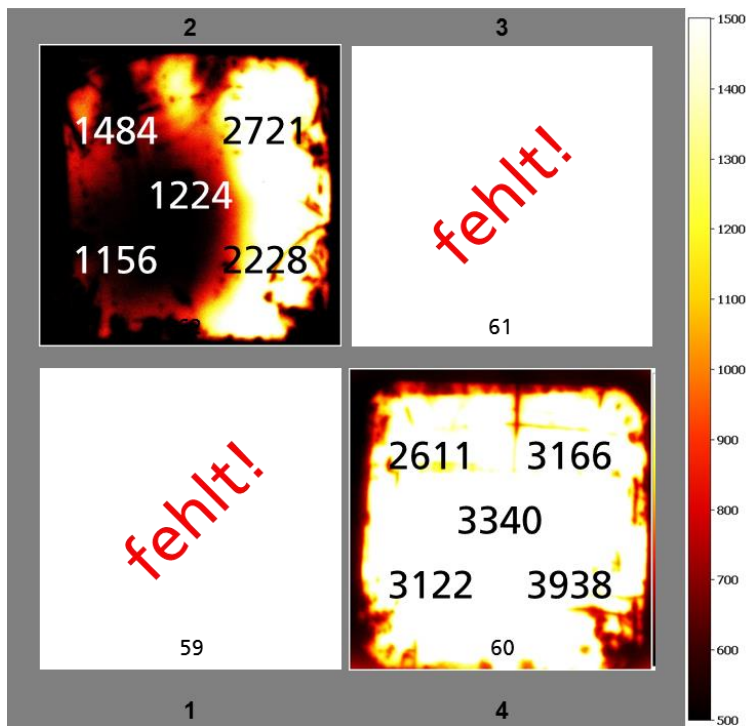
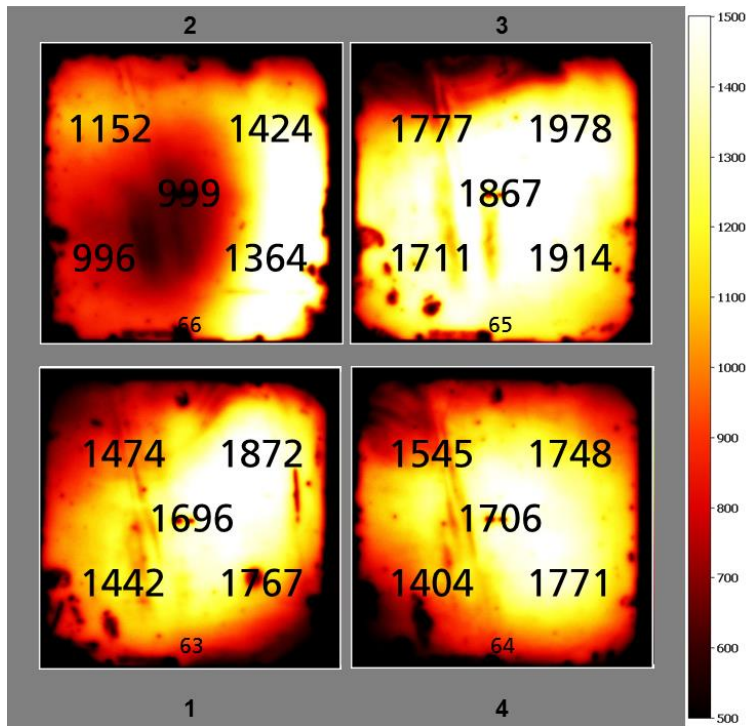


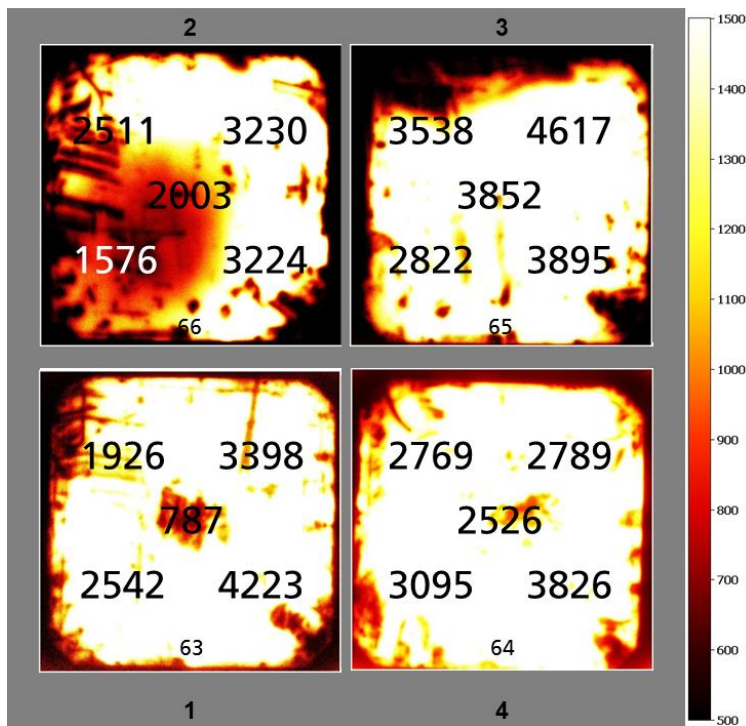
Abbildung 57  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben nach Annealing, PS4: 750W, 300sccm  $\text{SiH}_4$ , 300sccm  $\text{H}_2$ , Proben: Cz Material texturiert

Werte im Bild = LT ( $\mu\text{s}$ )



Werte im Bild = LT ( $\mu\text{s}$ )

Abbildung 58  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben vor Annealing, PS4: 750W, 500sccm  $\text{SiH}_4$ , 500sccm  $\text{H}_2$ , Proben : Cz Material texturiert



Werte im Bild = LT ( $\mu\text{s}$ )

Abbildung 59  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben nach Annealing, PS4: 750W, 500sccm  $\text{SiH}_4$ , 500sccm  $\text{H}_2$ , Proben: Cz Material texturiert

Im weiteren Verlauf wurden die Untersuchungen zur Passivierungsqualität der i-a-Si:H Schichte fortgesetzt. Desweiteren fanden erste grundlegende Untersuchungen zu dotierten a-Si:H-Schichten statt. Hierbei wurden asymmetrische Proben (einseitiger Stapel aus ca. 10 nm a-Si:H(i) und ca. 10 nm n- bzw. p-dotiertes a-Si:H) hergestellt und mittels SPV-Messungen (SPV = surface photovoltage) die durch die dotierte Schichten in das kristalline Substrat induzierte Bandverbiegung gemessen.

Genutzt wurden alkalisch texturierte 4" FZ c-Si Substrate (n-Typ, 1 Ohm\*cm (Basiswiderstand), 200 µm (Dicke)) bzw. 156 mm<sup>2</sup> Cz c-Si Substrate (n-Typ, 3,5 Ohm\*cm (Basiswiderstand), 180 µm (Dicke)). Zur Charakterisierung der Schichtdicke und Bandlücke der a-Si:H-Schichten wurden Spektrale Ellipsometrie (SE) Messungen an FZ Proben mit glanzgeätzter glatter Oberfläche durchgeführt.

Nach diversen „Tox-Gas“ Messungen (durch Singulus und DEKRA, siehe Bericht von Singulus) an definierten Punkten der Anlage, bei denen sowohl in PS3, als auch PS4 für längere Zeit Maximalmengen an Dotiergasen in die Kammern eingelassen wurden (teils mit, teils ohne Plasma) und Rückätzen beider Kammern, wurden erneut Tests zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bzgl. Passivierungsqualität und Homogenität untersucht. Dazu wurde das bereits oben erwähnte großflächige Material (156 mm<sup>2</sup> Cz) verwendet.

Hierbei wurde lediglich das Gasflussverhältnis SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> variiert und dessen Einfluss auf die Passivierungsqualität (Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$ ) und Homogenität (Lebensdauerkalibrierte PL-Messungen) für alle vier Positionen auf dem Beschichtungstisch untersucht. Abbildung 60 bis Abbildung 65 zeigen die Ergebnisse der PL-Messung und jeweils an 5 Punkten pro Probe gemessenen Werten für  $\tau_{\text{eff}}$  auf einer schematischen Skizze des Beschichtungstisches vor und nach Temperaturbehandlung auf einer Heizplatte unter normaler Atmosphäre (30min, 180°C). Im Experiment wurde nach ausreichender Konditionierungszeit zunächst die Variation (1) durchgeführt, gefolgt von Variation (2) und abschließend erneut (1). Die auf den PL-Bildern zu erkennenden Defekte können weitestgehend auf Handling und/oder vorherige Prozesse zurückgeführt werden.

#### **(1) PS4: 750W, 480sccm SiH<sub>4</sub>, 420sccm H<sub>2</sub>**

Zunächst zu den Ergebnissen aus Abbildung 60 und Abbildung 61: Vor Temperaturbehandlung (30min, 180°C) werden in Position 1,2 und 3 vergleichbare  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und eine gute Homogenität über die Probenfläche erreicht. Der Wafer auf Position 4 liegt vom Niveau der  $\tau_{\text{eff}}$  Werte geringfügig unter den anderen Positionen. Im Mittel erzielt dieser Prozess  $\tau_{\text{eff}}$  Werte knapp über 4ms (Max.: 4,5ms). Eine Temperaturbehandlung führt auf allen 4 Positionen zu einer Verbesserung von  $\tau_{\text{eff}}$ , wobei Pos. 4 signifikant ansteigt. Das Level liegt im Mittel bei 6ms (Max.: 7,5ms). Abbildung 61 und Abbildung 64 zeigt die Ergebnisse einer Wiederholung dieser Variation. Es zeigt sich eine gute Reproduzierbarkeit des Prozesses, wobei in diesem Durchlauf die Pos. 4 vergleichbar zu bzw. etwas besser ist als im ersten Durchlauf, vermutlich durch „optimalere“ Bedingungen der Kammer/Anlage aufgrund längerer Konditionierung durch vorherige Prozesse. Das Niveau vor Temperaturbehandlung liegt im Mittel bei 4-4,5 ms (Max.: >5ms) und nach Temperaturbehandlung bei 5,5-6 ms (Max.: >7 ms).

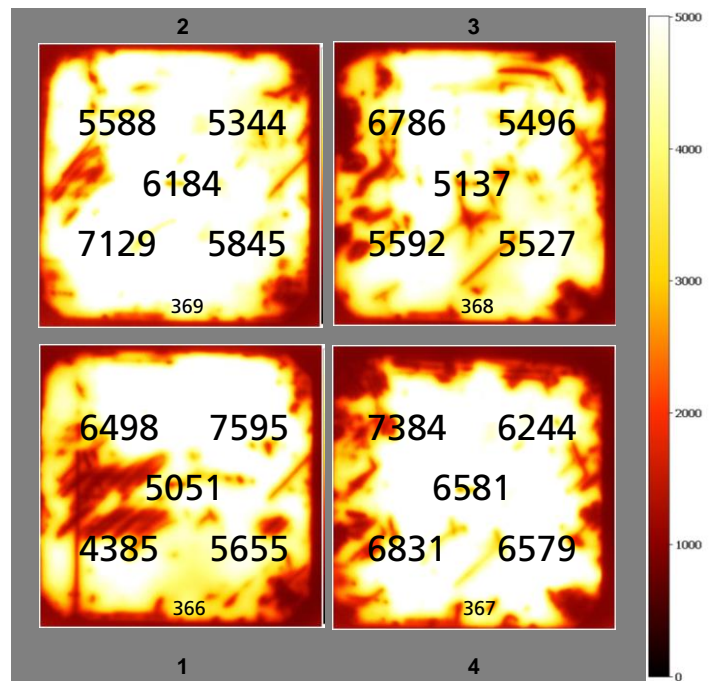
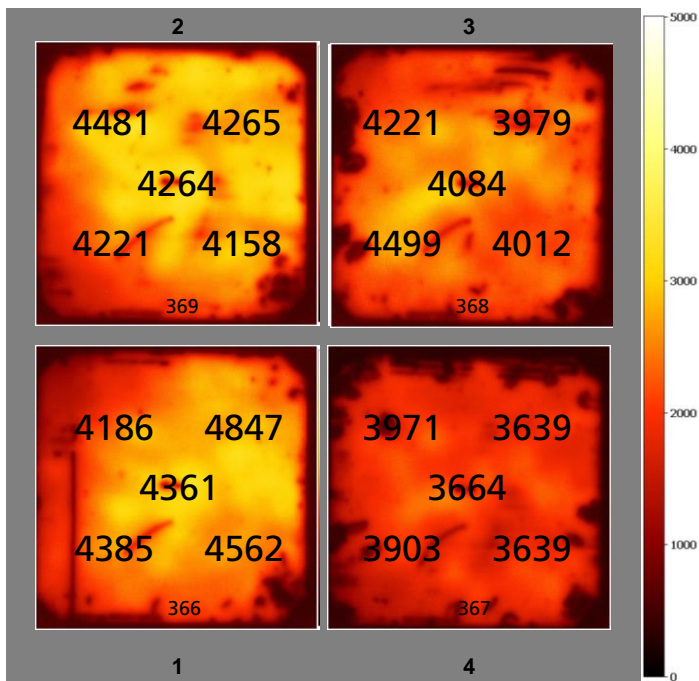


Abbildung 60 Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben vor Annealing, PS4: 750W, 480sccm SiH<sub>4</sub>, 420sccm H<sub>2</sub>, Proben: Cz Material texturiert

Abbildung 61 Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben nach Annealing, PS4: 750W, 480sccm SiH<sub>4</sub>, 420sccm H<sub>2</sub>, Proben: Cz Material texturiert

**(2) PS4: 750W, 500sccm SiH<sub>4</sub>, 500sccm H<sub>2</sub> (Abbildung 60-63)**

Vergleichbar zu Variation (1) ergibt sich vor Temperaturbehandlung eine gute Homogenität über die Probenfläche mit Werten für  $\tau_{\text{eff}}$  im Bereich von ca 4-4,5 ms (Max.: >5 ms). Anders als im ersten Durchlauf ist hier Pos. 4 vergleichbar zu den anderen Positionen. Nach Temperaturbehandlung ist eine Verbesserung auf allen Positionen erreicht worden, wobei das Niveau im Mittel auf 5,5-6 ms (Max.: >7 ms) liegt.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Passivierqualität, insbesondere auch nach Nutzung der Dotiergase und Reinigen der Kammern mittels eines Plasmaätzprozesses (NF<sub>3</sub>).

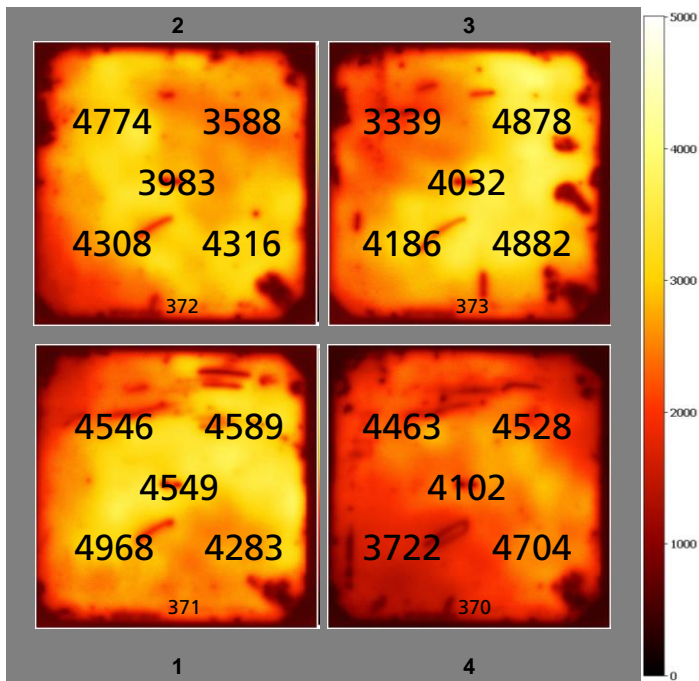


Abbildung 62  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben vor Annealing, PS4: 750W, 500sccm SiH<sub>4</sub>, 500sccm H<sub>2</sub>, Proben: Cz Material texturiert

Abbildung 63  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben nach Annealing, PS4: 750W, 500sccm SiH<sub>4</sub>, 500sccm H<sub>2</sub>, Proben: Cz Material texturiert

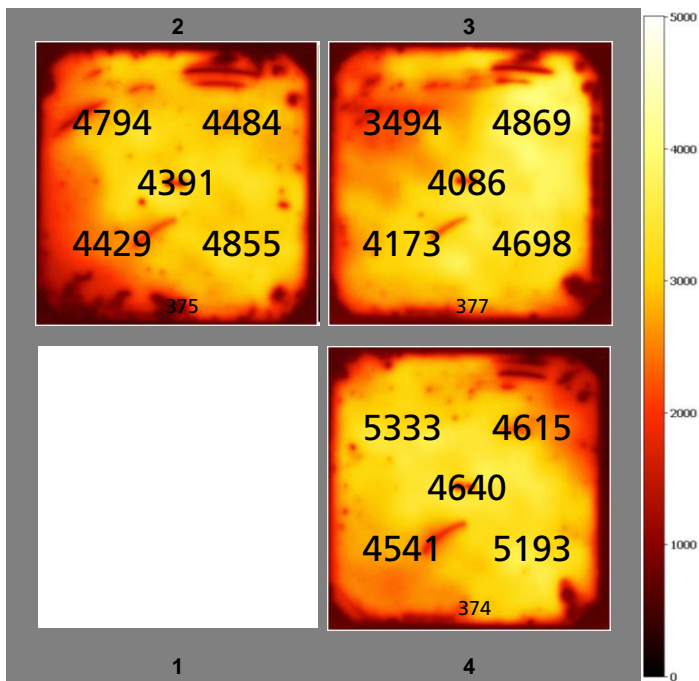


Abbildung 64  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben vor Annealing, PS4: 750W, 480sccm SiH<sub>4</sub>, 420sccm H<sub>2</sub>, Proben: Cz Material texturiert

Abbildung 65  $\tau_{\text{eff}}$  Werte und PL Aufnahmen der Proben nach Annealing, PS4: 750W, 480sccm SiH<sub>4</sub>, 420sccm H<sub>2</sub>, Proben: Cz Material texturiert

### Erste Untersuchungen zu dotierten a-Si:H Schichten

Erste Tests zu dotierten a-Si:H-Schichten wurden parallel zu den „Tox-Gas“ durchgeführt. Dabei wurde dem bisherigen „Standardprozess“ für a-Si:H(i) (15s Prozesszeit, PS1: 15s Heizzeit, 25% Heizleistung, PS2/PS3: Heizung 300C; PS4: Heizung 300C, 750W, 500sccm SiH<sub>4</sub>, 500sccm H<sub>2</sub>) Dotiergas beigemischt und der H<sub>2</sub>-Gasfluss um die jeweilige Menge an Dotiergasfluss verringert. Für diese Untersuchungen wurde das oben genannte 4“ FZ-Material genutzt. Gemessen wurde lediglich die Bandverbiegung  $V_{bb,dark}$  der dotierten Schicht mittels der SPV-Messmethode.

Abbildung 66 zeigt die Ergebnisse. Innerhalb des Experiments wurde für die Maximalgasflüsse der Dotierstoffe die Plasmaleistung von 750W – 5000W variiert und jeweils noch 2 geringere Dotiergasflüsse bei einer Leistung von 1250W getestet. Die Variationen für die n-dotierte Schicht zeigen keinen deutlichen Trend, liefern jedoch eine Bandverbiegung von ca. 0,85V, was für eine ausreichende Selektivität der Schicht im späteren Stapel aus intrinsischer und dotierter Schicht sorgen sollte. Im Falle der p-dotierten Schicht ist eine deutliche Abhängigkeit von Plasmaleistung und Dotiergasfluss zu sehen, jedoch liegt die Bandverbiegung für alle Variationen unter 0,5V. Dies deutet auf eine unzureichende Selektivität hin. In weiteren Experimenten wurden sämtliche Prozessparameter des p-dotierten a-Si:H Prozesses hinsichtlich einer Erhöhung der Bandverbiegung analysiert (siehe Abbildung 67).

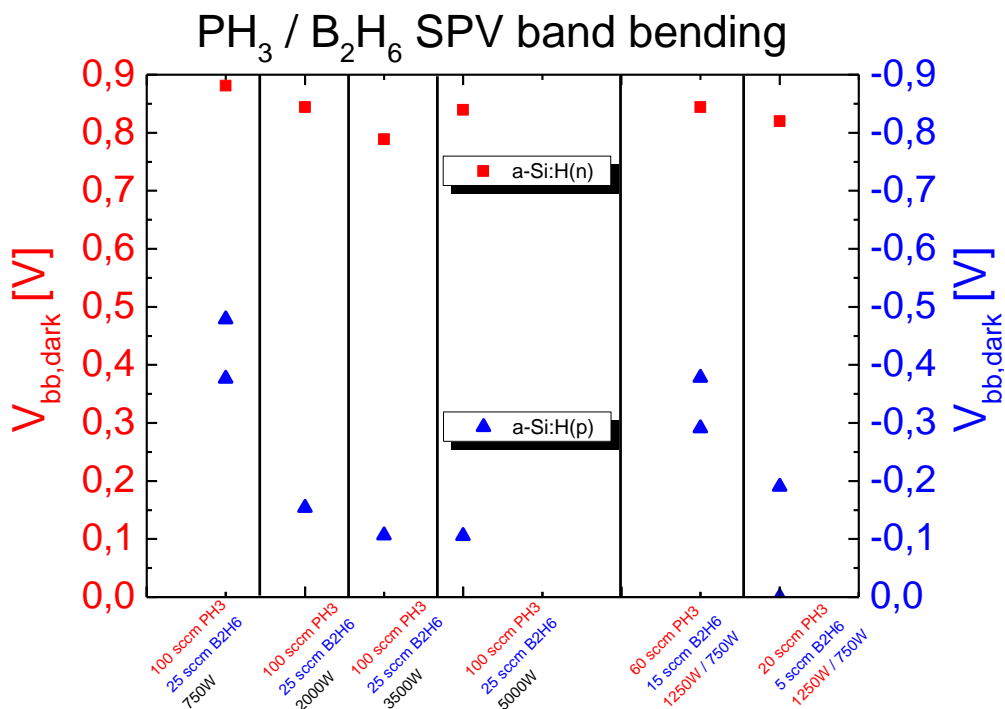


Abbildung 66 Bandverbiegung  $V_{bb,dark}$  für n- bzw. p-dotierte a-Si:H-Schichten; erste Experimente zur Abstimmung der Parameter Leistung und Dotiergasfluss; Proben: FZ Material texturiert.



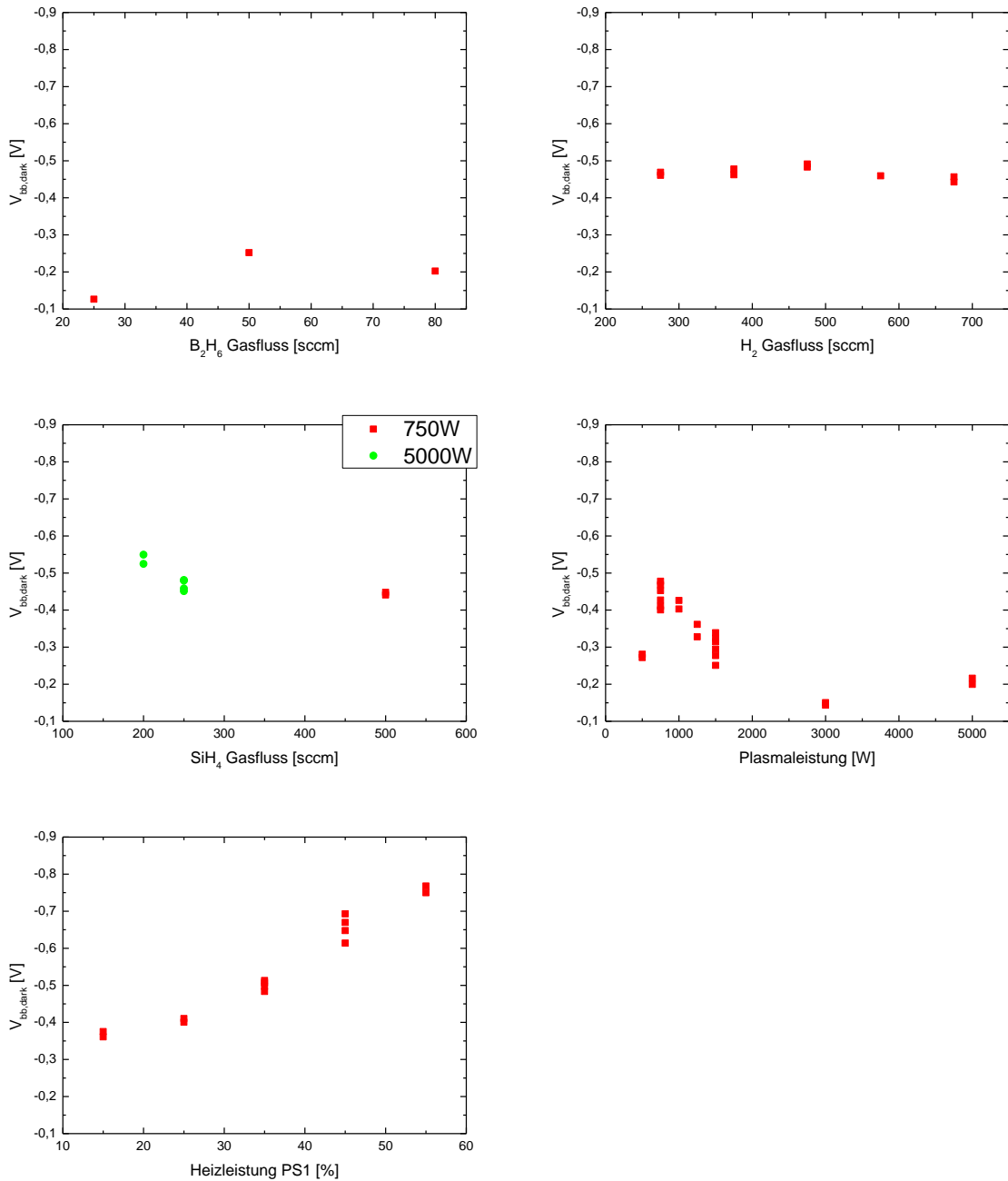


Abbildung 67 Dunkelbandverbiegung  $V_{bb,dark}$  als Funktion verschiedener Parameter (Gasflüsse, Plasmaleistung, Heizleistung in PS1; vor Annealing), Proben: FZ Material texturiert.

Zunächst wurde in den weiteren Experimenten für den „Std.prozess“ (15s Prozesszeit, PS1: 15s Heizzeit, 25% Heizleistung, PS2/PS3: HH 300°C; PS4: HH 300°C, PS4: 750W, 500sccm  $SiH_4$ , 500sccm  $H_2$ ) eine Dotiergasflussvariation durchgeführt. Der  $H_2$ -Fluss wurde hierbei jeweils um den Dotiergasfluss verringert. Wie in Abbildung 67 oben links dargestellt wird für alle Dotiergasflüsse nur eine sehr geringe Bandverbiegung induziert. Zudem wird im Vergleich zum vorherigen Experiment eine deutlich niedrigere Bandverbiegung für die gleichen Parameter (für 25 sccm  $V_{bb,dark}$

$\approx 0,12$  V vs.  $0,38$  V) bestimmt. Trotz der sich deutlich unterscheidenden Werte ist eine  $V_{bb,dark}=0,38$  V noch zu gering für eine Dotierschicht mit ausreichend hoher Selektivität. Da zwischen beiden Versuchen die Prozesskammern vom Projektpartner SINGULUS mit hohen Dotiergaskonzentrationen gezielt kontaminiert wurden für die „Tox-Gas“ Messungen, bei der sowohl in PS3, als auch PS4 für längere Zeit Maximalmengen an Dotiergasen in die Kammern eingelassen wurden (teils mit, teils ohne Plasma) und Rückätzen beider Kammern, wird vermutet, dass möglicherweise Restmengen der entgegengesetzten Dotierstoffen in den Kammern dazu geführt haben, dass nicht mehr vergleichbar hohe  $V_{bb,dark}$  Werte erzielt werden konnten. Dies muss in nachfolgenden Experimenten weiterhin genauer analysiert werden.

Durch eine Variation des  $H_2$  Gasflusses ist kein Einfluss bzgl.  $V_{bb,dark}$  zu beobachten (Abbildung 67 oben rechts).

$V_{bb,dark}$  kann durch eine Änderung des  $SiH_4$  Gasflusses beeinflusst werden, wobei durch einen deutlich geringeren Gesamtgasfluss die relative Menge an Dotiergas während der Abscheidung erhöht werden konnte. Auch hier jedoch ist das resultierende Gesamtniveau von  $V_{bb,dark}$  immer noch zu gering (siehe Abbildung 67 mitte links).

Wird die Plasmaleistung bei gleichbleibenden anderen Prozessparametern variiert, so ist eine starke Abnahme von  $V_{bb,dark}$  mit zunehmender Plasmaleistung zu beobachten (siehe Abbildung 67 mitte rechts). Es wird wieder keine ausreichende Bandverbiegung für die dotierten Schichten erzielt.

Zuletzt wurde noch eine Variation der Heizleistung in PS 1 (Vorheizkammer) durchgeführt. Hierbei wurde ein starker Einfluss der Heizleistung auf die resultierende Bandverbiegung beobachtet und  $V_{bb,dark}$  von bis zu  $0,8$  V erzielt. (siehe Abbildung 67 unten links). Aus vorherigen Untersuchungen ist jedoch davon auszugehen, dass bei diesen hohen Heizleistungen die Passivierqualität der i-a-Si:H Schichten bereits leiden kann. Der optimale Bereich bzgl. der Heizleistung lag für FZ Proben mit planer Oberfläche bei ca. 30-35%, die gewünschte Bandverbiegung von  $0,8$  V konnte jedoch erst bei einer Heizleistung von 55% erzielt werden. In nachfolgenden Untersuchungen musste dies noch genauer untersucht werden.

#### *i-a-Si:H Schichtdickenhomogenität über alle Positionen des Beschichtungstellers*

Für die Standardprozessparameter (750W, 500sccm  $SiH_4$ , 500sccm  $H_2$ ) wurden in PS 3 i-a-Si:H Schichten auf planaren FZ Waferstücken, die über alle Positionen des Beschichtungstellers verteilt wurden abgeschieden. Mittels Spektraler Ellipsometrie (SE) wurde die Schichtdicke bestimmt.

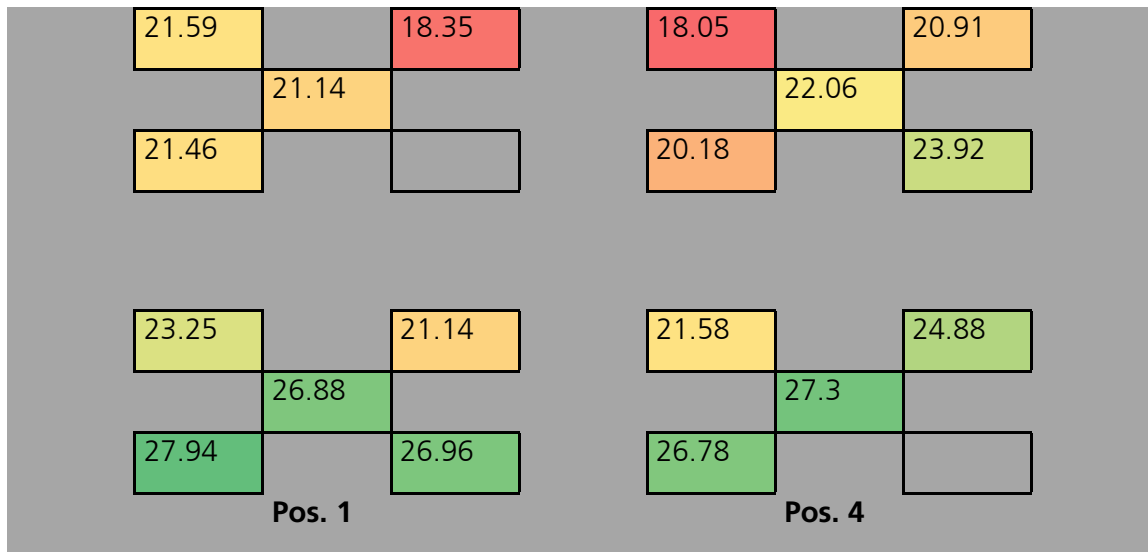
Über alle Positionen des Beschichtungstellers wurde eine max. Schichtdickenabweichung von ca. 10 nm bestimmt, die ca. 1/3 der Schichtdicke entspricht und somit sehr hoch ist.

Die max. Schichtdickendifferenz über die Probenfläche einer Position liegt bei 5 nm.

Eine Wiederholung des Experiments führte zu den gleichen Ergebnissen (siehe Abbildung 68)

In nachfolgenden Experimenten müssen die Ursachen der Schichtdickeninhomogenität detailliert untersucht werden.

## Experiment 1



## Experiment 2

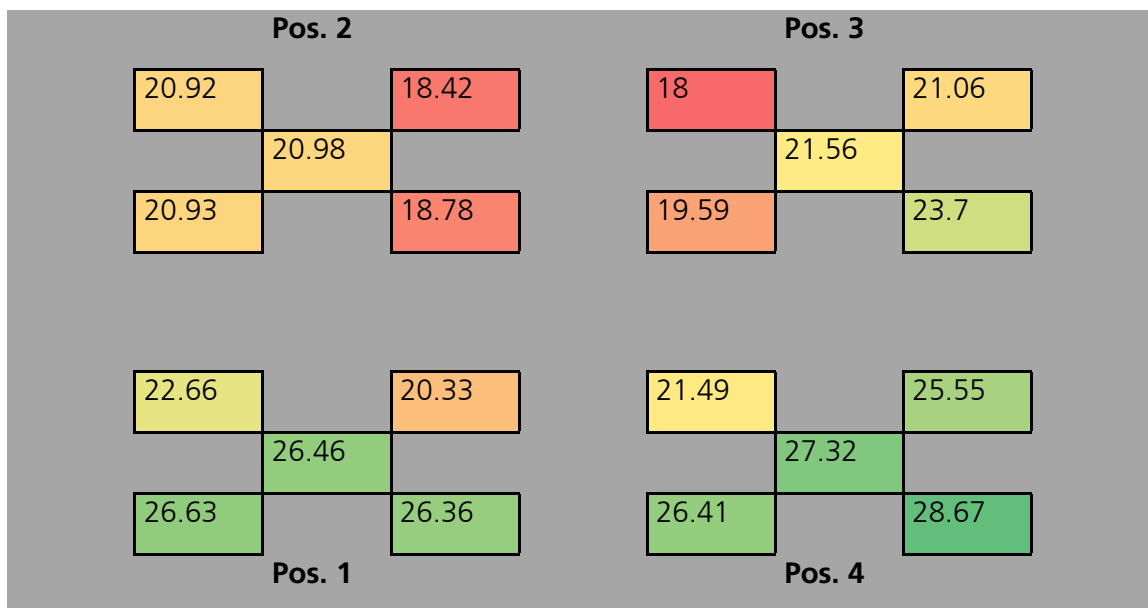


Abbildung 68 i-a-Si:H Schichtdicke über alle Positionen des Beschichtungstellers für 2 Experimente

### Dotierte mikrokristalline und oxidische Schichten

Da die SINGULAR Anlage erst spät im Projektverlauf in Betrieb genommen werden konnte und somit nur ein begrenzter Zeitraum für experimentelle Arbeiten zur Verfügung stand wurde im Projektkonsortium beschlossen, dass man sich bei den Arbeiten auf die für den klassischen SHJ Ansatz verwendeten intrinsischen und dotierten a-Si:H Schichten fokussiert.

## Transparente leitfähige Oxide

*COMSOL Simulationen der Abschirmung der RF-Leistung bei einem leitfähigen ZnO:B Schicht als Vorarbeit zur experimentellen Umsetzung*

Im Rahmen des Projekts konnten dem Fraunhofer ISE von COMSOL<sup>3</sup> testweise zur Verfügung gestellte Volllizenzen genutzt werden, um projektrelevante Fragestellungen hinsichtlich der Plasmaabscheidung von transparenten elektrisch leitfähigen Oxiden (TCO) in UAP 3.4 zu untersuchen. Im Fokus stand dabei vor allem die Frage inwieweit eine Abscheidung von TCO-Schichten mittels induktiver Kopplung im Produktionsbetrieb möglich ist.

Freie Ladungsträger in Metallen und anderen leitfähigen Materialien können elektromagnetische Felder zum Teil oder ganz abschirmen. Bei der Abscheidung von TCO-Schichten mittels Plasmaabscheidung, welche durch induktive Einkopplung von Radiofrequenz-Wellen (13.56MHz) im Plasma ermöglicht wird, könnte die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Dicke der abgeschiedenen Schicht die Prozesstauglichkeit signifikant einschränken.

Die folgenden Simulationen sind daher als qualitative erste Abschätzung des Effekts zu werten, um die beteiligten Partner für die Relevanz der vorgestellten etwaigen Problematik zu sensibilisieren.

Die vorgestellten Simulationen wurden durch Variation eines Modells aus der COMSOL5.0 Modellbibliothek durchgeführt. In diesem Modell (siehe Abbildung 69) wird ein Argonplasma gezündet. Das Argon, welches durch zwei kleine Einlässe in eine Prozesskammer (violetter Bereich) einfließt, wird durch Leistungseinkopplung mittels einer Spule in den Plasmazustand versetzt. Die planare Spule befindet sich oberhalb der Prozesskammer und ist von dieser lediglich durch eine dünne dielektrische Schicht getrennt, welche die Einkopplung der RF-Leistung nicht behindert.

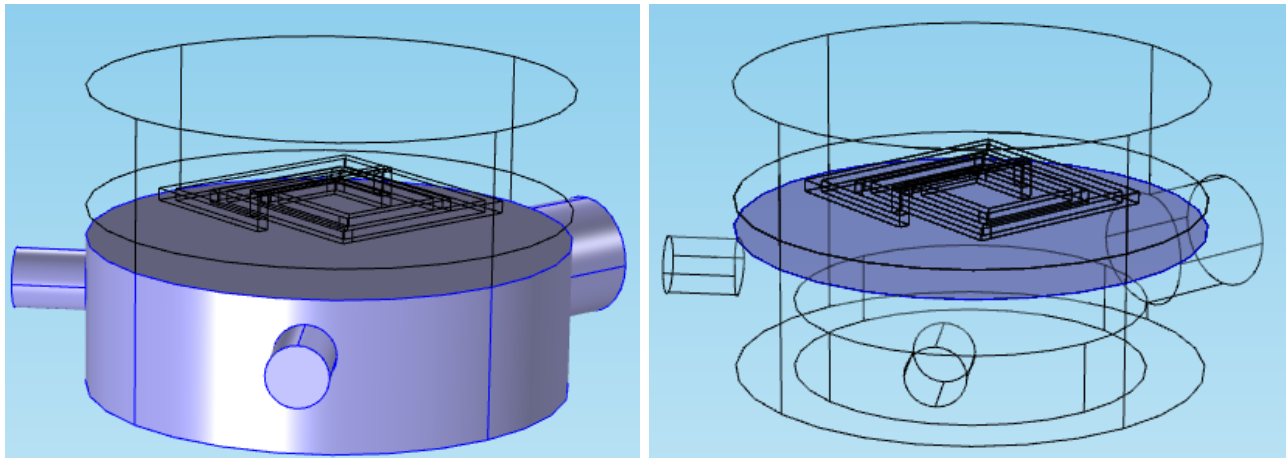


Abbildung 69 Darstellung der Plasmakammer aus der Modellbibliothek von COMSOL Multiphysics 5.0, a) Plasmavolumen hervorgehoben, b) dünne TCO-Schicht hervorgehoben

<sup>3</sup> Software COMSOL Multiphysics® <http://www.comsol.com>

In den durchgeführten Simulationen ist für diesen Fall ohne leitfähige Zwischenschicht beginnend von den Startbedingungen eine Erhöhung von Elektronendichte und Elektronentemperatur in der Plasmakammer zu beobachten (Abbildung 69). Dieses Verhalten dieser beiden wichtigen Kenngrößen ist als zumindest stabiler Plasmabetrieb zu werten. Aufgrund der benötigten Rechenleistung und Zeitdauern wurde in den Simulationen lediglich eine kurze Zeitdauer von etwa 1ms simuliert. Neben der farbskalierten 3D-Darstellung findet sich auch die zeitliche Entwicklung der Kenngrößen im Schnittbild quer durch die Kammer. Die Schnittlinie befindet sich dabei leicht unterhalb des dielektrischen Fensters, welches als Zentrum des brennenden Plasmas ausgemacht werden konnte.

Im nächsten Schritt wurde das Plasmaverhalten für den Fall simuliert, dass sich eine dünne leitfähige Schicht auf dem dielektrischen Fenster befindet. Durch parasitäre Abscheidung während der Beschichtung von Proben tritt diese stets in gewissem Rahmen auf. Die Leitfähigkeit und die Dicke dieser Schicht wurden variiert.

Im ersten Fall wurde eine 10 $\mu$ m dicke Schicht mit einem spezifischen Widerstand von 5m $\Omega$ cm<sup>2</sup> simuliert. Dies ist ein realistischer Fall für ein durchschnittliches TCO. Wie im Schnittbild in Abbildung 69 a für verschiedene Zeitpunkte zu sehen ist erhöht sich die Elektronendichte sowie die Elektronentemperatur über den simulierten Zeitraum. Dies ist ebenfalls wie im Falle eines unbeschichteten dielektrischen Fensters als stabiler Plasmazustand zu werten.

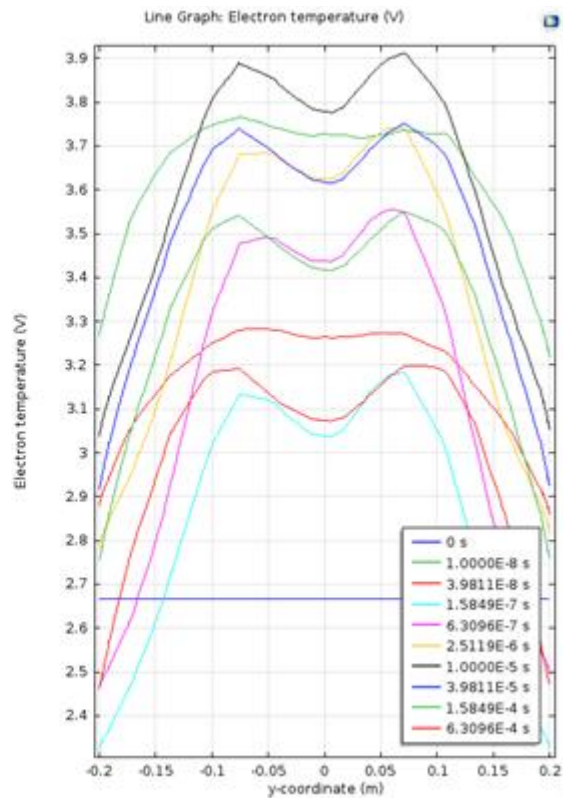
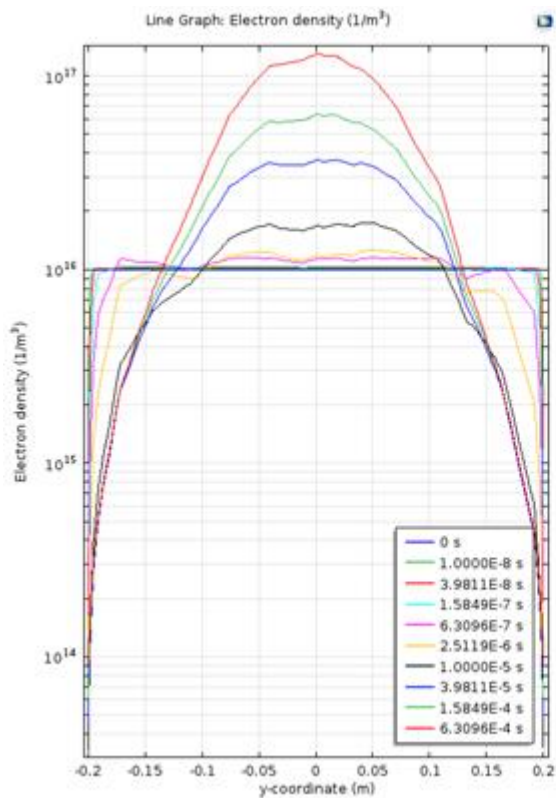
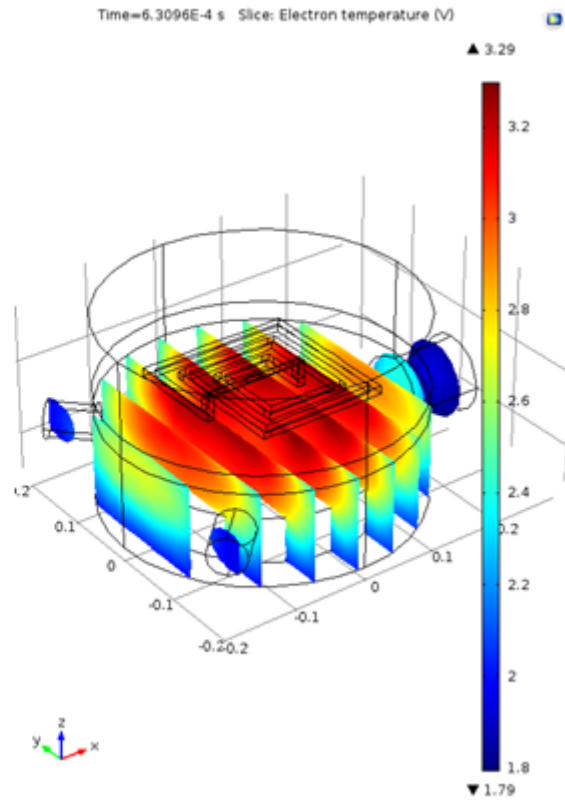
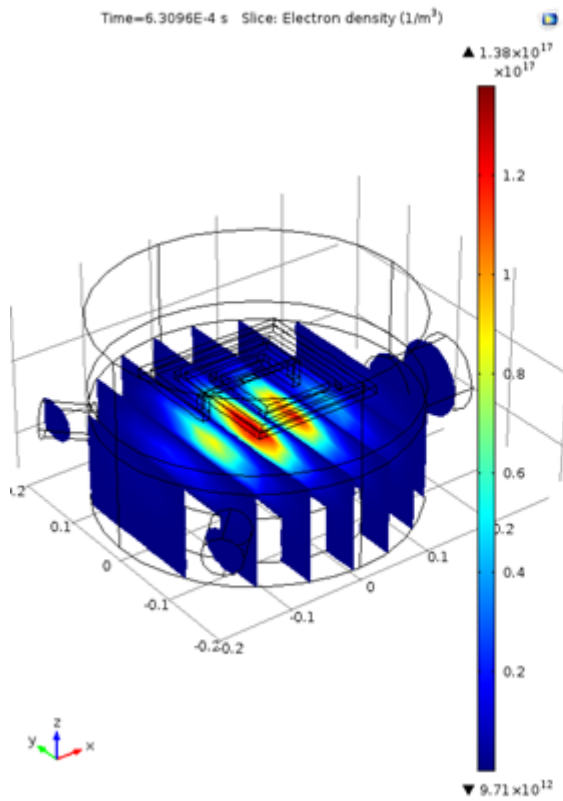


Abbildung 70 oben) Farbskalierte Darstellung von Elektronendichte und Elektronentemperatur des Argonplasmas nach 6.3E-4s. unten) Zeitabhängige Elektronendichte und Elektronentemperatur im

*horizontalen Schnitt durch das Zentrum der höchsten Plasmadichte nach dem Zündvorgang in der Kammer (y-Achse).*

Im zweiten Fall wurde die Dicke bei gleicher Leitfähigkeit auf 30  $\mu\text{m}$  erhöht, was einer längeren Nutzung der Kammer ohne Reinigungsschritt entspricht. In Abbildung 69 b finden sich die Schnittbilder für diesen Fall. Hier ist zu sehen, dass bereits nach ms-Bruchteilen eine signifikante Reduktion von Elektronendichte und Elektronentemperatur eintritt, was dem Erlöschen des Plasmas und einem selbstinduzierten Beschichtungsabbruch entspricht.

Im dritten Fall (Abbildung 69 c) wurde erneut die Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  gewählt bei einer erhöhten Leitfähigkeit der Schicht, welche einer höherqualitativen dotierten ZnO:B-Schicht entspricht. Wie bereits im zweiten Fall zeigt sich eine Reduktion von Elektronendichte und Elektronentemperatur bereits nach wenigen Millisekundenbruchteilen was ein Plasmaeinbrechen symbolisiert.

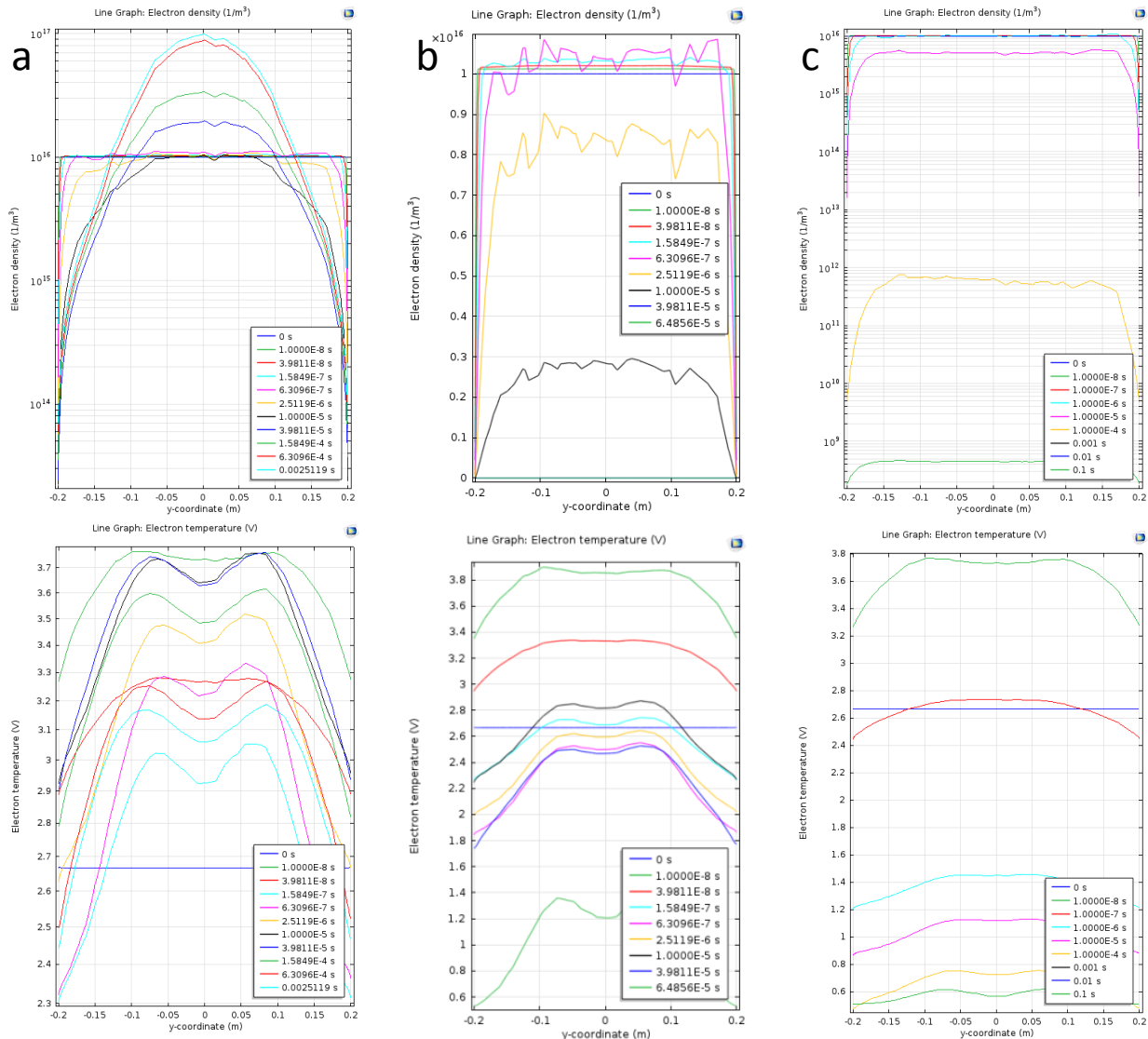


Abbildung 71 Zeitabhängige Elektronendichte und Elektronentemperatur für die Fälle 1 (a), 2 (b) und 3 (c) im Schnitt durch die Plasmakammer bei Abschirmung durch dünne leitfähige Oxide (Position des Schnitts entspricht dem im Falle des unbeschichteten Fensters).

Im Vergleich der vorgestellten Fälle deutet sich an, dass beginnend bei einer tolerablen Abschirmung bei geringen Dicken und Leitfähigkeiten eine Erhöhung von Schichtdicke oder Leitfähigkeit zum Erlöschen des Plasmas führt. Daher zeigen diese vorläufigen Simulationsergebnisse die Problematik der Abschirmung der einkoppelnden Strahlung für die ZnO:B-Abscheidung mittels ICP bereits für Schichten im  $\mu\text{m}$ -Bereich auf.

Die Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse auf die TCO-Abscheidungen in der Singular Anlage unterliegt gewissen Einschränkungen. Die Relevanz der Abschirmung von elektromagnetischen Felder durch dünne ZnO:B-Schichten, welche in der Dicke etwa 500 nm typischen Antireflexschichten entspricht, wurde gezeigt. Für eine quantitative Bewertung des Effekts mittels Simulation sind die Prozessparameter sowie die Geometrie der Plasmakammer, der



Gaseinlässe und der Pumpenanschlüsse unabdingbar. Diese Simulationen sollten zusätzlich für längere Prozesszeiten durchgeführt werden und darüberhinaus den Effekt des aus den Prozessen resultierenden Wärmeübertrags berücksichtigen welcher in diesem vorläufigen Modell noch nicht implementiert war, jedoch aufgrund von thermischer Interbandanregung eher zu einer Verschlechterung der Situation führen würde.

## Metallisierung

Im Rahmen des UAP 3.5 sollte die Metallisierung der Zellen mithilfe aufgedampfter Aluminium-Schichten realisiert werden, daher werden Al-Schichten von Singulus zunächst hinsichtlich Haftung, Homogenität, Mikrostruktur und Leitfähigkeit charakterisiert und mit Al-Referenzschichten von ISE verglichen.

Als Substrat dienen zum einen gereinigte Glasplättchen, zum anderen werden texturierte 156er Cz-Wafer verwendet, auf die eine ZnO:Al-Schicht gesputtert wird, so dass eine der späteren Zelle sehr ähnliche Oberfläche bereitsteht (siehe Abbildung 72).



Abbildung 72 Prozesse zur Substratvorbereitung, Al-Abscheidung und Schichtcharakterisierung

Auf den Glassubstraten wurde zunächst mithilfe eines Schichtwiderstands-Mappings die (makroskopische) Homogenität der Al-Schichtdicke charakterisiert (siehe Abbildung 73).

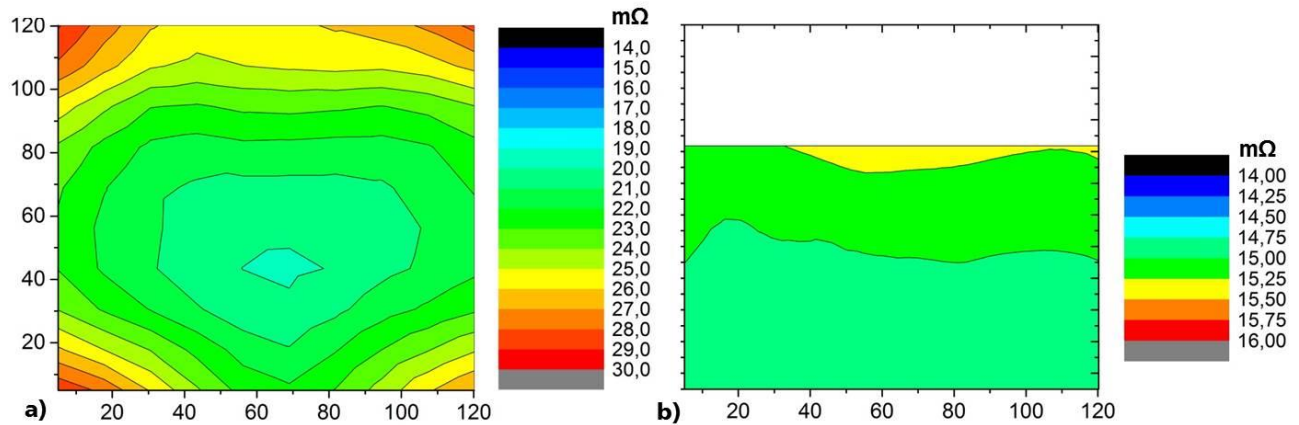


Abbildung 73 Schichtwiderstands-Mapping von a) Singulus-Al-Schicht, abgeschieden mit 200°C Vorheizen und von b) ISE-Referenz-Al-Schicht.

Im Gegensatz zur ISE-Al-Schicht mit einer relativen Standardabweichung von knapp 2%, erweist sich die Singulus-Al-Schicht mit Abweichungen von 10% als inhomogen. Das Mapping weist auf eine größere Schichtdicke im Zentrum der Probe im Vergleich zu den Rändern hin.

Von den Waferproben werden Querschliffe angefertigt und REM-Bilder gemacht, um Informationen über Schichtbeschaffenheit und Mikrostruktur zu erlangen. Wie in Abbildung 74 zu erkennen, sind die Körner der Singulus-Schichten etwas kleiner als die der ISE-Schichten. Beide Schichten zeigen dichte, geschlossene Schichten, die frei von Voids zu sein scheinen, so dass man eine ähnlich gute Leitfähigkeit annehmen kann.

In Abbildung 75 sind REM-Aufnahmen der Oberflächen der Al-Schichten auf den Waferproben dargestellt. Die Bilder der ISE-Referenz zeigen eine recht glatte Oberfläche der Al-Schicht, die die texturierte Wafer-Oberfläche wiedergibt. Demgegenüber ist die Textur unter der Singulus-Al-Schicht weniger gleichmäßig – an den Flanken scheint eine stärkere, feinkörnige Abscheidung stattgefunden zu haben, während an den Pyramidenspitzen offenbar große Kristalle gewachsen sind. Ein weiterer Unterschied zwischen den Al-Schichten wird zudem deutlich, wenn ein größerer Profil-Abschnitt der Schichten im REM betrachtet wird, siehe Abbildung 76.

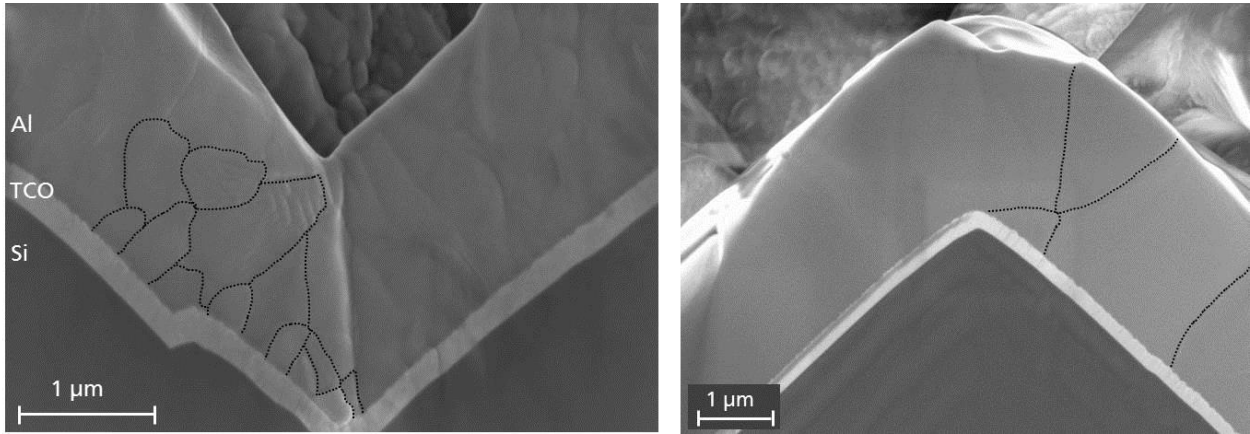


Abbildung 74 REM-Aufnahmen der Al-Schichten von Singulus (links) und ISE (rechts). Einige Korngrenzen sind zur besseren Sichtbarkeit nachgezeichnet.

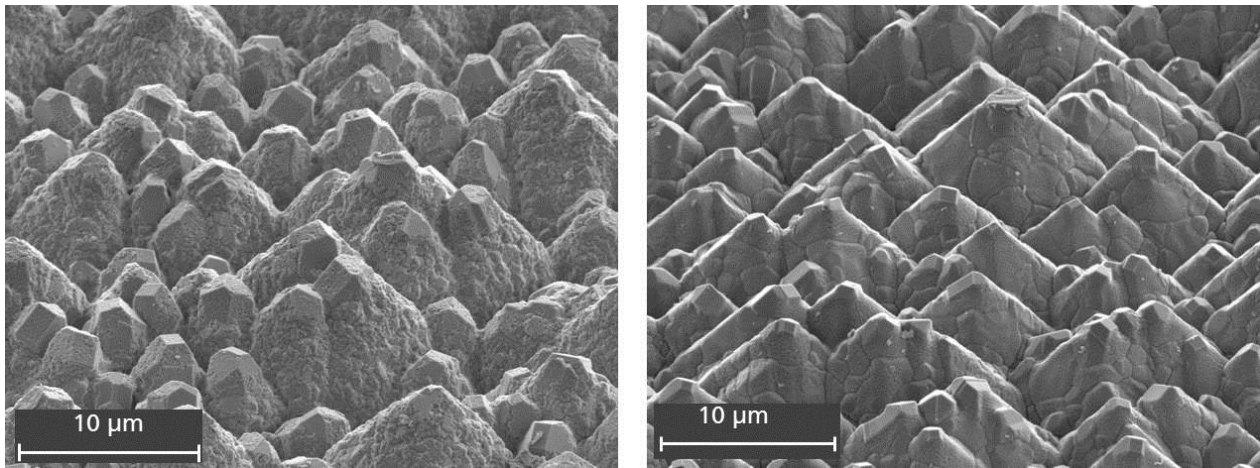


Abbildung 75 REM-Aufnahmen von den Oberflächen der Al-Schichten von Singulus (links) und ISE (rechts).

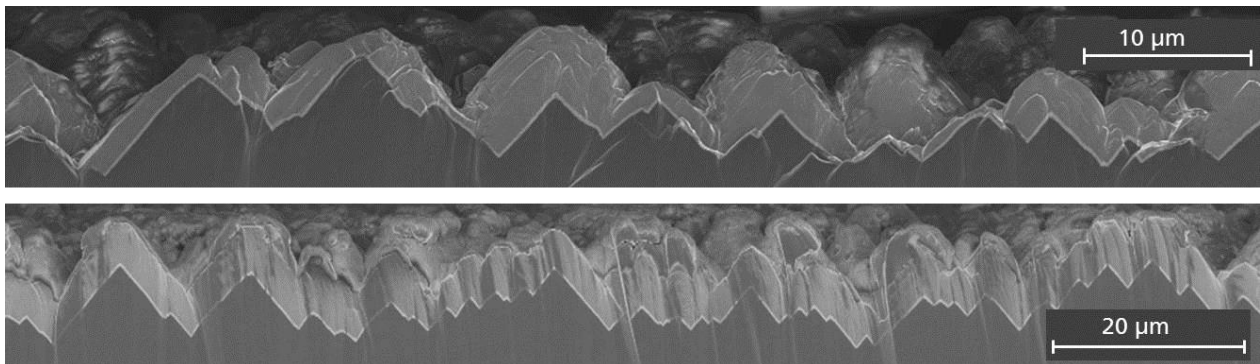


Abbildung 76 REM-Aufnahmen der Querschnitte von Singulus-Al (oben) und ISE-Al (unten).

Im Gegensatz zur ISE-Al-Schicht, zeigt die Singulus-Al-Schicht eine deutliche Mikro-Inhomogenität auf; Messungen an den Bildern zeigen Schichtdicken an benachbarten Pyramiden, die zwischen 1,5 µm und 4 µm variieren.

Aufgrund der Inhomogenitäten der Singulus-Al-Schichten auf mikroskopischer sowie makroskopischer Ebene, ist eine Optimierung des Abscheideprozesses vorgesehen.

Des Weiteren wurden auf den Waferproben Abzugstests nach dem Vorgehen in Abbildung 77 durchgeführt, um die Haftungsqualität zwischen beiden Al-Schichten und dem ZnO zu überprüfen.

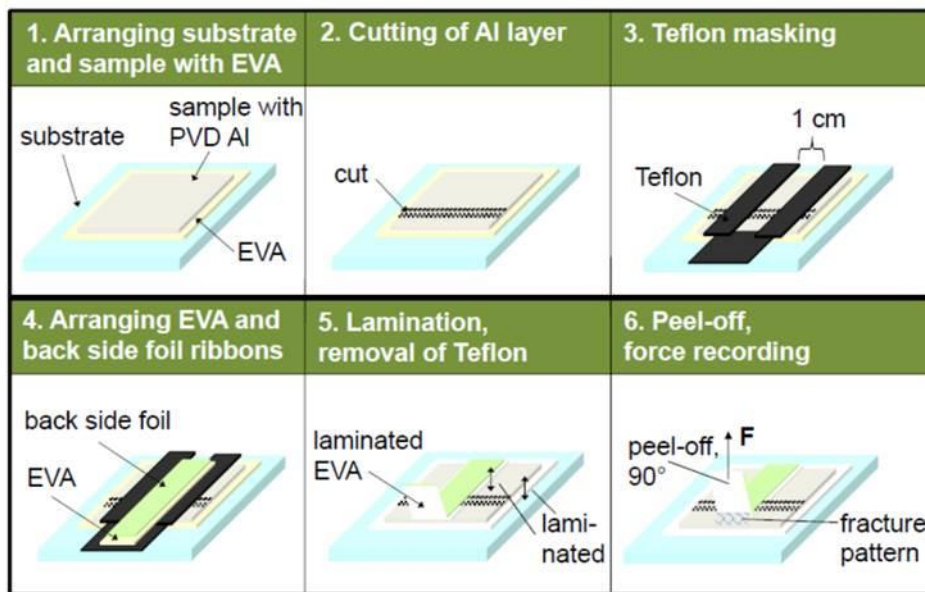


Abbildung 77 Verwendetes Vorgehen, um die Haftung zwischen Al-Schicht und TCO-Schicht zu charakterisieren

Obwohl teilweise ein ungeplantes kohäsives Versagen der Rückseitenfolie auftrat, konnten für beide Al-Schichten teilweise sehr hohe Kräfte von deutlich über 50 N gemessen werden, die mit Waferausbrüchen eingehen. Ein adhäsives Versagen der Proben zwischen Al- und TCO-Schicht wird nicht beobachtet. In der Kombination mit den hohen gemessenen Kräften wird der Schluss gezogen, dass eine sehr gute Haftung zwischen den Schichten besteht.

### *Einfluss des Annealings von Al/Ag-Metallisierung auf Eigenschaften der leitfähigen Klebungen*

In einem Versuch wird das Annealing der Al/Ag-Metallisierung auf die Haftkräfte und elektrischen Eigenschaften einer anschließenden Klebung untersucht, um den bekannten Effekt der Al-Diffusion durch das Ag für den Prozess des leitfähigen Klebens zu bewerten [32].

Texturierte Wafer, die mit ZnO und Al/Ag-Metallisierung beschichtet sind, werden auf einer Heizplatte bei 250 °C unter N<sub>2</sub>-Fluss für die Zeitschritte 30 min, 60 min, 120 min und 240 min

gealtert.<sup>4</sup> Im Anschluss werden zwei verschiedene leitfähige Klebstoffe und silberbeschichtete Bändchen verwendet, um Kontakte auf den Oberflächen herzustellen. Der Klebstoffauftrag erfolgt mit Zeit-Druck-Dispensieren und die Aushärtung in einem Laminator (Aufheizung auf 160 °C bei 10 K/min, 15 min Haltezeit).

Die Klebungen werden mit einem Schältest in einem Winkel von 90° und einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min gemäß DIN EN 50461 untersucht [33]. Vor Abzug der Verbinder wird der Kontaktwiderstand der Klebungen mit einer vereinfachten TLM bestimmt. Da drei Bändchen auf die Metallisierung geklebt sind, bilden sie eine einfache TLM-Struktur, mit der sich Schichtwiderstand und End-Resistance bestimmen lässt [34]. Die Strukturen, die im Wesentlichen auf die Schälkraftbestimmung abgestimmt sind, sind nicht homogen genug, um eine absolute Messung des Kontaktwiderstands zu erlauben, weswegen die gezeigten Ergebnisse einheitenlos dargestellt sind. Jedoch ist eine relative Bewertung der Kontaktwiderstände nach verschiedenen Annealing-Schritten möglich.<sup>5</sup>

Abbildung 78 a und b zeigen Boxplots von Schälkräften, die mit Klebungen auf Al/Ag-Metallisierung nach mehreren Alterungsschritten erreicht werden. Es ist erkennbar, dass die Haftkräfte von Klebstoff A1 nicht durch das Annealing der Oberfläche beeinflusst wird. Bei Klebstoff B1 ist ein Abwärtstrend der Schälkräfte erkennbar. Beide Klebstoffe zeigen reduzierte Haftkräfte von 0.4 – 0.5 N/mm, wenn sie auf reinem PVD-Al verwendet werden.

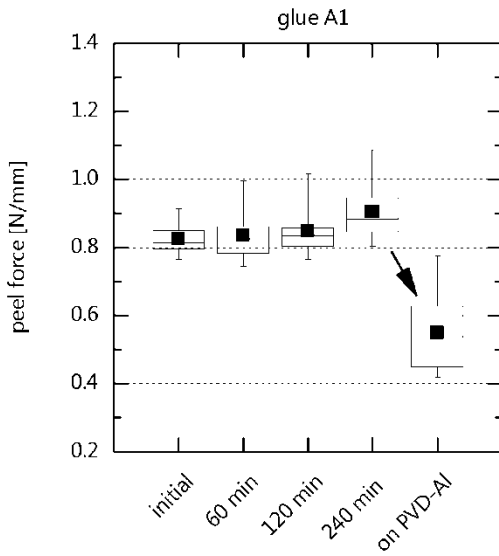
Die Ergebnisse zur Messung der Kontaktwiderstände nach verschiedenen Annealing-Zeiten sind in Abbildung 79 a und b dargestellt. Es ist bei beiden Klebstoffen relativ zum Initialzustand keine systematische Veränderung erkennbar. Zum Zwecke der Referenzierung sind in Abbildung 79 b die absoluten Werte des Kontaktwiderstandes von Klebstoff B1 auf reinem PVD-Al und Al/Ag-Metallisierung gezeigt. Die Kontaktwiderstände von Klebungen auf reinem PVD-Al liegen um mehrere Größenordnungen über den Kontaktwiderständen auf Al/Ag-Stacks.

---

<sup>4</sup> Temperaturen und Zeitschritte sind so gewählt, dass sie einem eher ungünstigen Fall entsprechen (Worst-Case-Betrachtung), denn typisch sind Annealing-Temperaturen bis zu 200 °C und Dauern unter 10 min.

<sup>5</sup> Die Strukturen zur Bestimmung der Kontaktwiderstände auf PVD-Al und auch die Strukturen, die im späteren Abschnitt eingesetzt sind, sind homogen genug, um die Widerstände absolut angeben zu können.

(a)



(b)

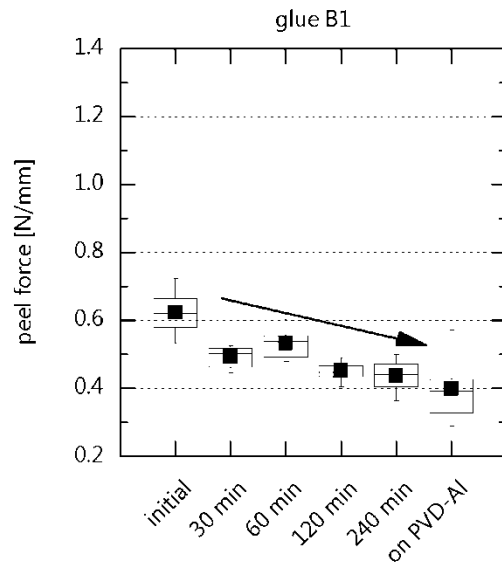
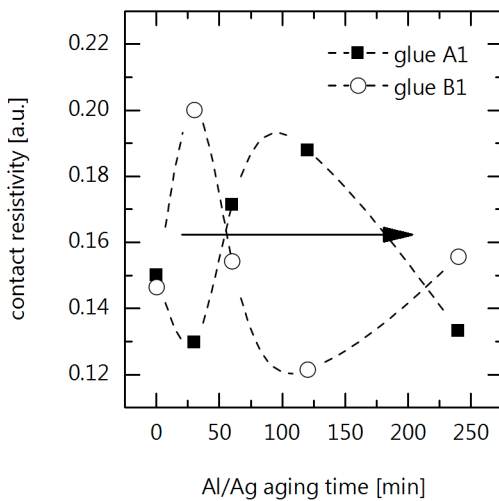


Abbildung 78 a) Schälkräfte von Klebstoff A1 und b) Klebstoff B1 auf Al/Ag-Oberflächen nach verschiedenen Zeitschritten des Annealings bei 250 °C unter Stickstoffatmosphäre. (Box: 25–75-Quantile, Linie: Median, gefülltes Rechteck: Mittelwert, Whisker: 5-95-Quantile, ausgewertet sind nur die Spitzenwerte der Abzugstestkurve.)

(a)



(b)

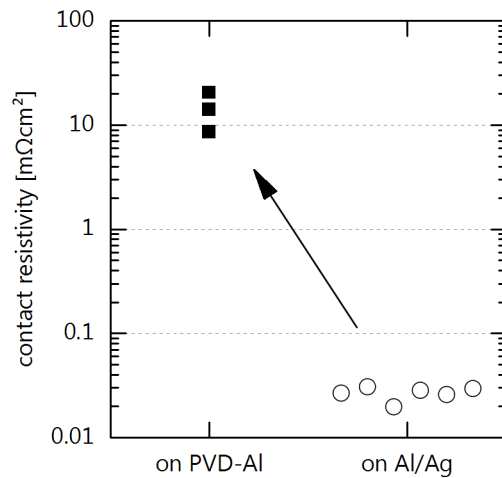


Abbildung 79 a) Kontaktwiderstände der geklebten Kontakte auf Al/Ag-Metallisierung nach verschiedenen Alterungsschritten. (b) Kontaktwiderstände von Klebungen auf reinem PVD-Al im Vergleich zu Al/Ag-Metallisierung.

Die Ergebnisse der Schälkraftuntersuchung nach verschiedenen Annealing-Dauern der Al/Ag-Metallisierung zeigen, dass die Haftkräfte bei manchen Klebstoffen, wie der gezeigte Klebstoff B1, abnehmen können. Die Haftkräfte sinken allerdings nicht in dem Maße, dass eine zuverlässige Klebung unmöglich wird. Selbst bei langen Annealing-Dauern von vier Stunden und 250 °C liegen die Haftkräfte noch bei mindestens 75% des Ausgangswertes.

Die Kontaktwiderstandsmessungen zeigen, dass der elektrische Kontakt auch bei langen Annealing-Zeiten und trotz leicht sinkenden Haftkräften unbeeinflusst ist. Es ist deshalb davon auszugehen, dass ein industrietypisches Annealing einer Solarzelle mit derartigem Metallisierungsstapel, was unterhalb der hier getesteten Bedingungen liegt, keine bedeutende Veränderung der mechanischen und elektrischen Kontakteigenschaften hervorruft. Temperaturen von 250 °C und relativ kurze Annealing-Dauern von wenigen Stunden führen zu noch keiner ausschlaggebenden Diffusion von Al durch die Ag-Schicht hindurch. Für die initialen Klebeverbindungen haben die geringen Mengen diffundiertes Aluminium kaum eine Bedeutung. Wie die Klimakammerergebnisse in Abschnitt "UAP 3.7 Verbindungstechnologie" aber hindeuten, könnte auf der Oberfläche befindliches Aluminium durch Korrosion die elektrischen Kontakteigenschaften langfristig schädigen.

Beachtenswert ist, dass der Kontaktwiderstand von direkt auf PVD-Al geklebten Verbindern zu Kontaktwiderständen im Bereich 10 mΩcm<sup>2</sup> führt. Dazu haben im Vergleich geklebte Kontakte auf Al/Ag-Metallisierung Kontaktwiderstände um 0.05 mΩcm<sup>2</sup>. Die hohen Kontaktwiderstände auf PVD-Al führen zu intolerablen Füllfaktorverlusten im PV-Modul, sodass von dieser technischen Richtung abgeraten wird.

Die Auswirkungen eines Annealings der Al/Ag-Metallisierung bei 250 °C auf die Haftkräfte und die elektrischen Eigenschaften von leitfähig geklebten Kontakten wurde untersucht. Es zeigt sich bei einem der beiden getesteten Klebstoffe eine signifikante Reduktion der Haftkräfte über die Annealing-Dauer. Die Kontaktwiderstandsbestimmung hat ergeben, dass unter diesen Annealing-Bedingungen noch keine Erhöhung des Widerstandes auftritt. Somit wird geschlossen, dass ein Annealing an Solarzellen mit derartiger Metallisierung durchgeführt werden kann ohne dass eine Verschlechterung der Kontaktierbarkeit mit leitfähigen Klebstoffen zu erwarten ist.

## Verbindungstechnologie

Im Rahmen des UAP 3.7 soll ein neuartiges Kontaktierungsverfahren entwickelt werden, das kompatibel ist mit den Solarzellen und Metallisierungsstrukturen, die aus den vorigen APs bereitgestellt werden. Dafür werden die in Abbildung 80 dargestellten Ansätze verfolgt. Parallel wird das Löten mit Niedertemperaturloten und die Kontaktierung mittels leitfähigem Kleben evaluiert. Es wird schrittweise der Innovationsgehalt des Verschaltungskonzepts erhöht. Zunächst werden die zellseitigen Kontaktstrukturen mit konventionellen Bändchen verschaltet. In den späteren Entwicklungsphasen wird die Metallisierung auf Zellseite reduziert, in dem die Busbars weggelassen werden und schließlich die gesamte Silbermetallisierung der Vorderseite. Verschaltungstechnisch muss auf diesen optimierten Zellmetallisierungen ein Drahtverschaltungskonzept mit leitfähigem Kleben entwickelt werden.

Die ursprünglich in der Projektplanung vorgesehene, direkte Kontaktierung der PVD-Aluminiumoberflächen wird aufgrund von Erfahrungen aus anderen Projekten als kritisch angesehen (egal ob lötend oder klebend). Deswegen wurde mit den Projektpartnern Singulus, Fraunhofer ISE und Teamtechnik der Beschluss gefasst, einen zuverlässig löt- und klebbaren Metallisierungsstapel für die Zellrückseite zu entwickeln. Auf Basis dieses Metallisierungsstapels können im Projektfortgang alle weiteren geplanten Verschaltungskonzepte evaluiert werden. Als aussichtsreiche Lösung für eine kontaktierbare Oberfläche gilt die Versiegelung des PVD-Aluminium mit einer 100 – 150 nm Silberschicht. Silber gilt als gut löt- und klebbares Material.

Für die ersten Aktivitäten in diesem UAP ergaben sich somit folgende Zielstellungen:

- Untersuchung der Löt- und Klebbarkeit der Al/Ag-Stapel mit konventionellen Bändchen
- Vergleich mit Lötungen auf Referenz-Metallisierungen (Al/Ti/Ag, Al/TiN/Ti/Ag, Siebdruck-Busbars)
- Prüfung der Klebbarkeit einer ZnO-Schicht



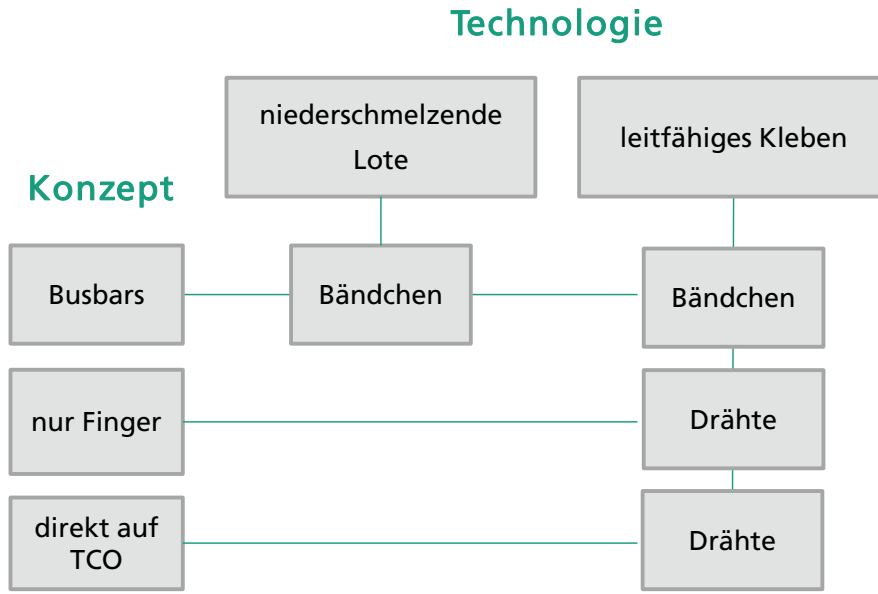


Abbildung 80 Verschaltungskonzepte und Materialien, die im Rahmen des UAP verfolgt werden.

*Prüfverfahren für die mechanische Haftung von Solarzellenverbindungen*

Zur Prüfung der mechanischen Haftung der Verbindung wird eine Schälprüfung gemäß DIN EN 50461 durchgeführt<sup>6</sup>. Das Bändchen wird von der Metallisierung des Wafers abgezogen. Die dabei notwendige Kraft  $F$  wird über den Weg  $s$  gemessen und anschließend auf die Lötbahnbreite  $b$  normiert. Die Schälkraft  $F_p$  ist:

$$F_p(s) = \frac{F(s)}{b} \quad (2)$$

Gemäß der Norm muss ein Wert  $F_p > 1$  N/mm erreicht werden.

Am Fraunhofer ISE ist das Verfahren weiter konkretisiert. Das Bändchen wird im 90°-Winkel bei einer konstanten Geschwindigkeit von 1 mm/s abgezogen. Darüber hinaus werden ein Mittelwert und eine Standardabweichung aus allen gemessenen Einzelwerten  $F_p(s)$  gebildet und zur Bewertung herangezogen. Es gilt, dass der Mittelwert von  $F_p(s) > 1$  N/mm sein muss.

Zur Testdurchführung wird der mit Bändern verlötete oder geklebte Wafer auf ein starres Aluminium-Substrat fixiert, um ein Versagen beim Schältest innerhalb des Wafers zu vermeiden. Das

---

<sup>6</sup> DIN EN 50461:2006 Solar cells - Datasheet information and product data for crystalline silicon solar cells

Substrat mit Wafer wird waagrecht auf den Probenteller der Zugprüfmaschine befestigt (Abbildung 81). Das über den Zellrand stehende Band wird im 90°-Winkel in die Probenklemme eingespannt. Anschließend erfolgt die Kraftmessung, indem die Zugprüfmaschine nach oben gefahren wird und der Kraftsensor die für die Schälung des Bändchens benötigte Kraft erfasst.

Ein weiteres Bewertungskriterium der mechanischen Verbindung ist die Untersuchung der Bruchstelle der Verbindung. Es wird zwischen adhäsivem und kohäsivem Versagen unterschieden. Adhäsives Versagen kann häufig zwischen Verbinder und Metallisierung (z.B. nicht benetzbare Oberfläche), zwischen einzelnen Zwischenschichten der Metallisierung oder Metallisierung und Wafer auftreten. Wenn dieser Versagensmechanismus mit geringen Kräften auftritt (unterhalb 1 N/mm), wird er als ungünstig bewertet.

Kohäsives Versagen tritt häufig innerhalb der Lotschicht oder innerhalb des Wafers auf und ist häufig mit hohen Kräften verbunden. Kohäsiver Bruch deutet auf ein dem Material inhärentes Versagensverhalten hin und lässt auf eine gute Haftung (Adhäsion) aller Schichten miteinander schließen. Kohäsives Versagen bei geringen Kräften lässt auf Rissbildung innerhalb des Materials aufgrund des Kontaktierungsprozess schließen und wird als ungünstig bewertet. Für nähere Informationen der unterschiedlichen Bruchbilder sei auf die Literatur verwiesen [35,36].

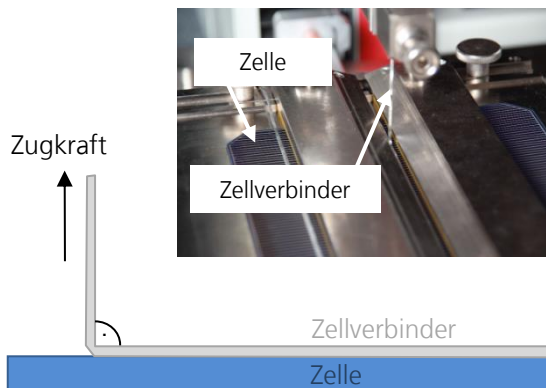


Abbildung 81 Prinzip der 90°-Schälprüfung von gelöteten Verbindungen an Solarzellen

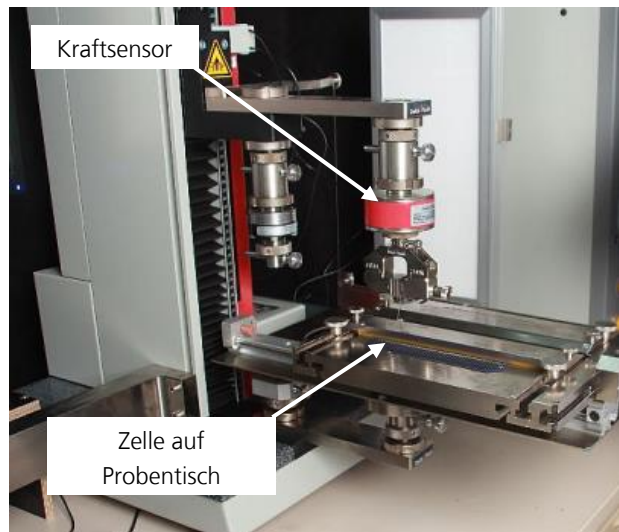


Abbildung 82 Zugprüfmaschine mit Kraftsensor und fixierter Solarzelle auf Probentisch

### Versuchsplan

Zur Überprüfung der Löt- und Klebbarkeit der Al/Ag-Schichten wurde der Versuchsplan in Abbildung 83 entworfen. Eingangs wurden texturierte und mit ZnO beschichtete Wafer bereitgestellt. Diese wurden von Singulus und vom Fraunhofer ISE jeweils mit Al/Ag-Stapeln beschichtet, wobei möglichst die gleichen Schichtdicken angestrebt worden sind. Die metallisierten Wafer wurden wiederum unterteilt Gruppen „as deposited“ (ohne Tempersschritt) und Gruppen „annealed“ (mit Tempersschritt). Das Tempern wurde 6 min bei 200 °C durchgeführt. Die Temper-

Gruppen dienen dazu, die Metallisierungstapel auf mögliche Aluminium-Diffusion zu prüfen, die die Kontaktierbarkeit der Metallisierung beeinträchtigen könnte. Zusätzlich wurden vom Fraunhofer ISE eine lötbare Referenz-Metallisierung (Al/TiN/Ti/Ag) [37] und eine vereinfachte – prinzipiell auch in der Singulus Anlage realisierbare – Al/Ti/Ag-Metallisierung zur Verfügung gestellt.

Auf diesen Gruppen wurde zum einen mit SnPbAg-ummantelten Zellverbindern gelötet, außerdem mit dem Niedertemperaturlot SnBi. Außerdem wurden zwei leitfähige Klebstoffe mit Silber-ummantelten Bändchen auf diesen Metallisierungen getestet. Näheres zu den Materialien wird im folgenden Abschnitt dargestellt. Die gelöteten und geklebten Schichten wurden mit dem oben beschriebenen Schältest charakterisiert und miteinander verglichen und bewertet.

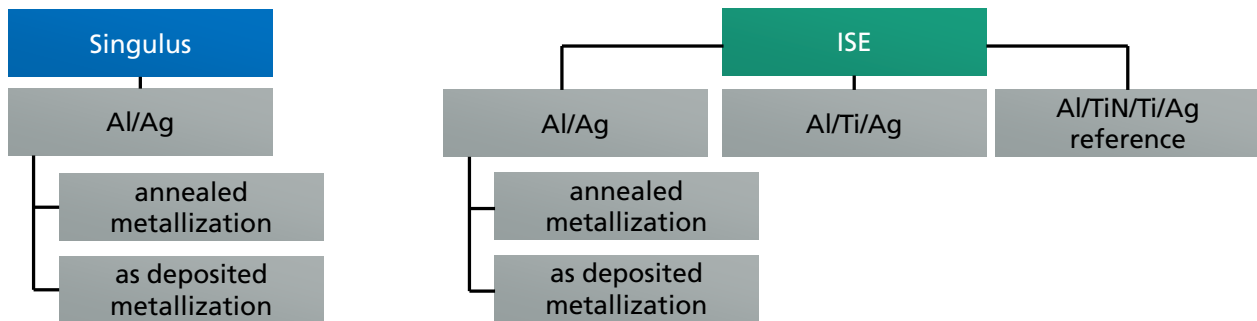


Abbildung 83 Schematische Darstellung des Versuchsplans zur Untersuchung der Löt- und Klebbarkeit von Al/Ag-Metallisierungstapeln

#### Verwendete Materialien und Details zur Probenherstellung

Für die Lötungen wurde ein Lot-ummanteltes Kupferband in den Dimensionen 1.5 mm × 0.2 mm verwendet. Das bleihaltige Lot setzt sich zusammen aus 62% Zinn, 36% Blei und 2% Silber (Abk: Sn<sub>62</sub>Pb<sub>36</sub>Ag<sub>2</sub> oder vereinfacht SnPbAg) und der Schmelzpunkt beträgt ca. 180 °C. Das Bändchen wird vor der Verarbeitung um ca. 1% gereckt, um eine bessere Geradheit sowie Positioniergenauigkeit zu erreichen und mit Flussmittel (Kester 952S) benetzt und abschließend getrocknet.

Zur Lötung wird der Wafer auf eine Heizplatte bei 110 °C gelegt. Das Bändchen wird aufgesetzt und mit manuellem Zug mit dem LötKolben verlötet. Die Temperatur des LötKolbens beträgt 245 °C. Ziel der Temperatureinstellung beim Lötten ist, das Lot kurzzeitig über den Schmelzpunkt zu erhitzen und eine möglichst langsame Abkühlung zu erzielen, sodass die thermo-mechanischen Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien relaxieren können.

Das Niedertemperaturlot besteht aus 47% Zinn und 53% Wismut (kurz: SnBi) und der Schmelzpunkt liegt bei 140 °C (Temperatur des LötKolbens 180°C). Das Niedertemperaturlot in dieser Form ist *eine* mögliche Zusammensetzung aus Zinn und Wismut und wurde exemplarisch aus

Vorerfahrung für diese Untersuchung ausgewählt. Es liegen weitere Niedertemperaturlote vor, die in späteren Untersuchungen betrachtet werden können.

Die in dieser Versuchscharge verwendeten leitfähigen Klebstoffe sind ein Silber-gefülltes Epoxy (Klebstoff A) und ein Kupfer-Silber-gefülltes Epoxy (Klebstoff B), die beide bei 180 °C im Sekundenbereich aushärten können und somit für einen automatischen Stringer-Prozess geeignet sind. Diese Eigenschaft ist für den späteren Projektverlauf wichtig, bei dem eine automatisierte Verschaltung von im Projekt entwickelten Zellen geplant ist.

Die Aushärtung kann prinzipiell bei geringeren Temperaturen, aber mit verlängerten Dauern erfolgen. Einige mögliche Temperatur-Zeit-Kombinationen sind in den Datenblättern vorgeschlagen. Die gesamte Beschreibung der Aushärtekinetik kann mit dynamischer Differenzkalometrie und Modellrechnungen bestimmt werden [38]. Im Rahmen dieser Versuchscharge wurde diese Betrachtung zunächst zurückgestellt. Die Aushärtung erfolgte bei 150 °C für 5 min. Die Bedingungen sind ausreichend um eine zuverlässig ausgehärtete Klebung zu erzielen.

Die Applikation des Klebstoffs auf der Metallisierung erfolgte mit einem manuellen Dispense-Prozess (Zeit-Druck-System, Druck: 2 bar, Zeit: Dauermodus, Nadel; Kunststoff, konisch zulaufend, Innendurchmesser: 0.25 mm), sodass eine Klebstoffraupe mit ca. 0.5 mm Breite über die gesamte Länge des Wafers abgeschieden wird. Während des Experimentverlaufs wurde der Dispense-Prozess durch einen manuellen Maskendruck-Prozess ersetzt, mit dem homogenere Haftkräfte der ausgehärteten Klebung erzielt werden können (Abbildung 82 und Abbildung 83). Die Maskeneigenschaften sind: Dicke: 0.1 mm und Öffnungsbreite: 0.7 mm. Insbesondere bei Klebstoff B konnte das Applikationsergebnis aufgrund des Maskendrucks im Zusammenhang mit den rheologischen Eigenschaften homogenisiert werden.

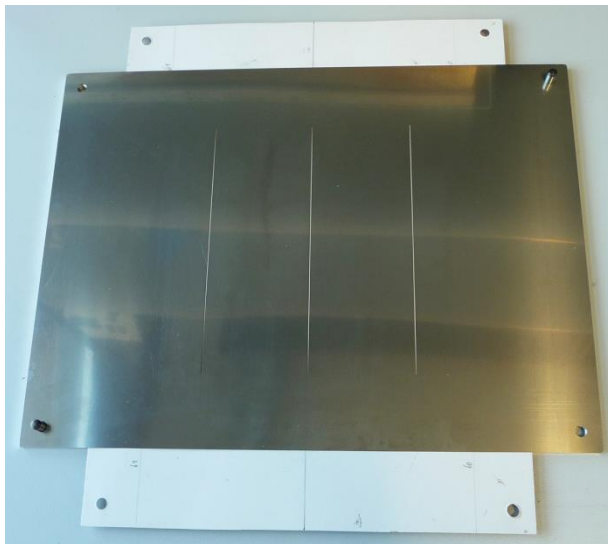


Abbildung 84 Zum Drucken von Klebstoff verwendete Edelstahlmaske

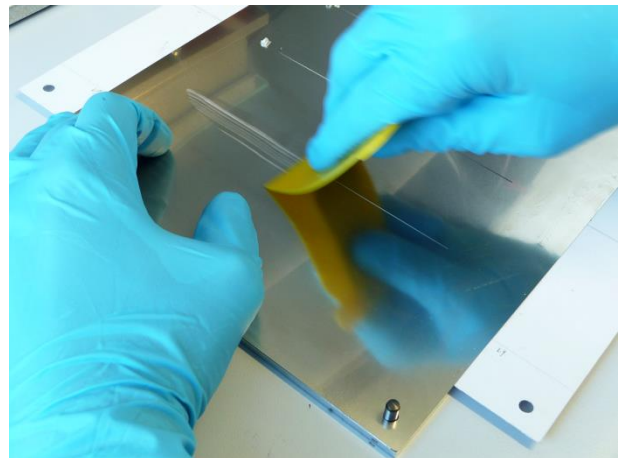


Abbildung 85 Auf Maske applizierter Klebstoff, der mit einem Rakele in die Öffnungen verteilt wird

Die verwendeten Zellverbinder für den Klebprozess sind Kupferbänder mit einer ca. 1 µm-dicken Silberummantelung. Der Silbermantel dient als Korrosionsschutz. Die Bänder haben eine Dicke von 0.2 mm und eine Breite von 1.5 mm.

Nach Verlötung, bzw. Verklebung der Bändchen – es wurden pro Gruppe vier Bändchen verarbeitet – wurden die Proben gemäß oben aufgeführter Beschreibung einem Schältest unterzogen.

Der Verlauf der Kraft über die gelöteten Bereiche auf der nicht getemperten ISE Al/Ag-Metallisierung, Singulus Al/Ag-Metallisierung zusammen mit der Referenzmetallisierung und der Al/Ti/Ag-Metallisierung sind in Abbildung 86 gezeigt. Die farblich entsättigten Kurven stellen den einzelnen Abzug dar, die hervorgehobene Kurve die Mittelung dieser Einzelkurven. Die gestrichelte Linie markiert die geforderte Mindesthaftkraft.

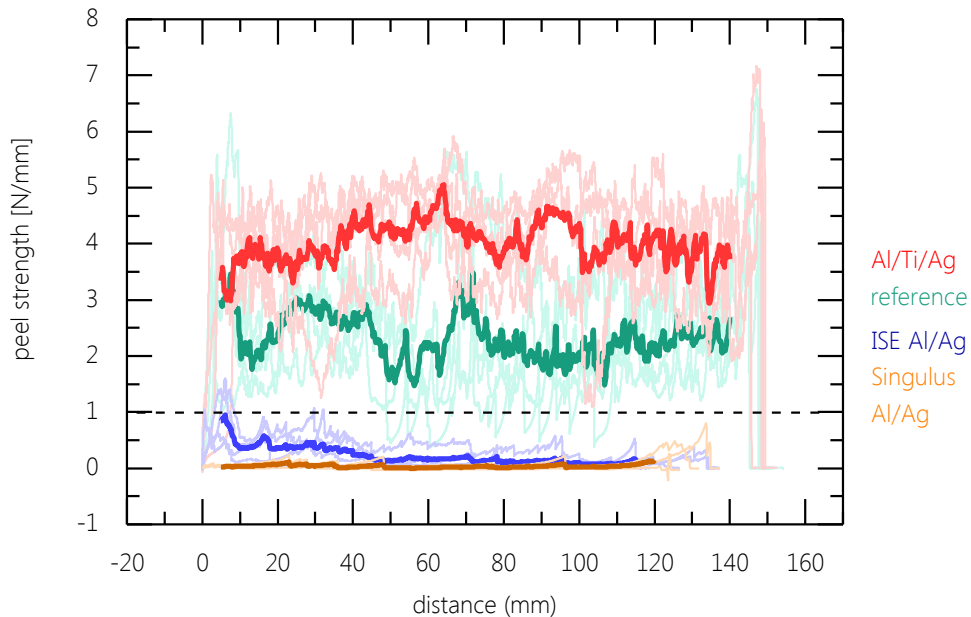


Abbildung 86 Normierter Kraftverlauf über den Abzugsweg. Dargestellt sind ungetemperte Metallisierungen und nur die Verläufe bei SnPbAg-gelöteten Proben.

Es ist zu erkennen, dass die Lötungen auf Al/Ti/Ag und der Referenz-Metallisierung (Al/TiN/Ti/Ag) über 1 N/mm liegen. Diese Oberflächen werden somit als gut lötbar bewertet. Die Haftkräfte bei den ISE und Singulus Al/Ag-Stapeln liegen jeweils unter 1 N/mm und zeigen somit schlecht lötbar Oberflächen. Diese Art der Metallisierung in den gegebenen Schichtdicken ist nicht lötbar.

Diese und weitere Ergebnisse mit getemperten Proben sind in Abbildung 87 dargestellt. Das Tempern führt zu einer Reduktion der Haftkräfte an den Referenz-Metallisierungen und den Al/Ti/Ag-Stapeln. Sie bleiben jedoch oberhalb des 1 N/mm-Kriteriums. Die Haftkräfte der Al/Ti/Ag-Stapel lassen den Schluss zu, dass bei den gewählten Temper-Bedingungen noch keine Al-Diffusion auf die Metallisierungsoberfläche auftritt.

In Abbildung 88 sind die mittleren Schälkräfte für die SnBi-Lötungen auf den gegebenen Metallisierungen dargestellt. Es ist erkennbar, dass mit keiner Metallisierung eine ausreichende Haftung der Verbindung erreicht werden konnte. Zum Vergleich ist eine in einem anderen Projekt durchgeführte SnBi-Lötung auf Standard-Siebdruck-Busbars dargestellt. Es wird zwar die Mindestkraft erreicht, doch tendenziell zeigt die SnBi-Lötung auch auf Standard-Busbars geringere Kräfte als die SnPbAg-Lötungen. SnBi scheint prozesstechnisch schwieriger lötbar zu sein als das SnPbAg-Lot. Die Ergebnisse implizieren den weiterhin notwendigen Erklärungs- und Optimierungsbedarf, um zu einer ausreichenden Niedertemperaturlötung für die gegebenen Metallisierungen innerhalb dieses Projektes zu gelangen. Es sei darauf hingewiesen, dass noch zahlreiche Optionen zur Verbesserung möglich sind, beispielsweise die Variation der Lötparameter, der SnBi-Zusammensetzung und des Flussmittels.

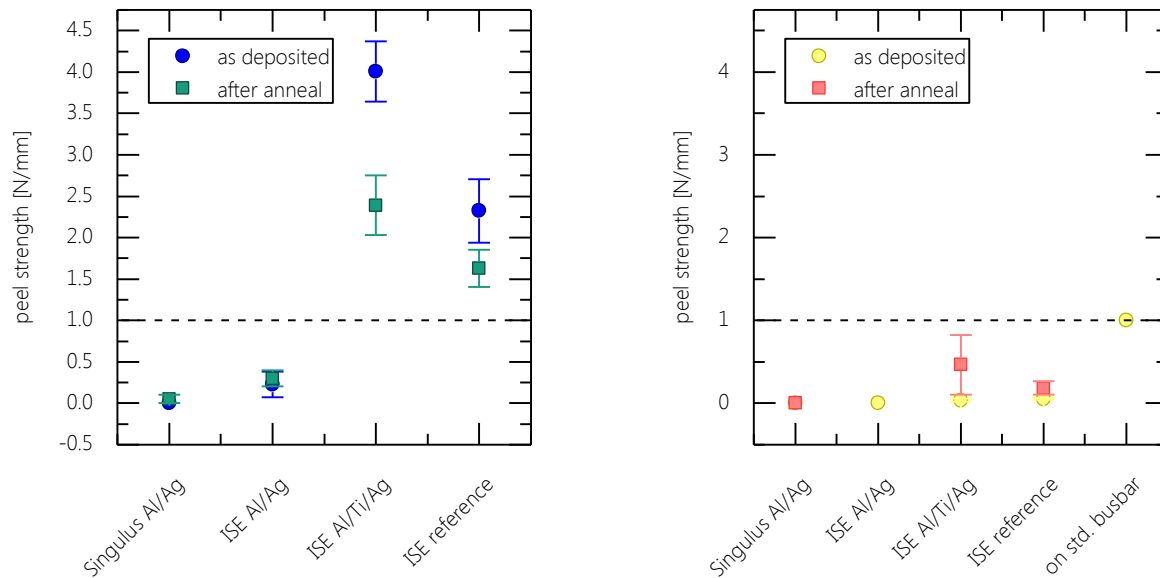


Abbildung 87 Mittelwerte der Schälkräfte der mit SnPbAg-gelöteten Metallisierungen bei ungetemperten und getemperten Proben. Die Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichungen.

Abbildung 88 Mittelwerte und Standardabweichungen der mit SnBi-gelöteten Proben.

Die Bruchstellen der Verbindungen sind in Abbildung 89 dargestellt. Es sind typische Bruchbilder dargestellt und der Versagensmodus angegeben, falls er eindeutig geklärt werden konnte. Es ist zu erkennen, dass bei den Al/Ag-Metallisierungen ein adhäsives Versagen zwischen der Aluminiumschicht und der Silberschicht auftritt. Die Bruchbilder zwischen Fraunhofer ISE und Singulus sowie vor und nach dem Tempern unterscheiden sich nicht. Weiterhin zeigt sich, dass bei der Al/Ti/Ag-Metallisierung der Bruch kohäsiv im Lot oder im Wafer entsteht. Dies ist der für die Verbindung optimale Versagensmodus.

Mangels Probenmaterial konnte der Versagensmodus beim Al/TiN/Ti/Ag-Stapel noch nicht geklärt werden. Vermutlich bricht ein Teil der Metallisierungsschichten adhäsiv. Ebenso bleibt der Versagensmodus beim SnBi-Lot auf Al/Ti/Ag und Al/TiN/Ti/Ag aktuell nicht bestimmbar.

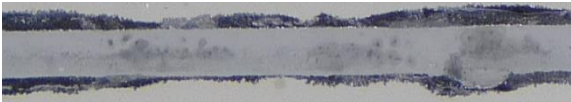






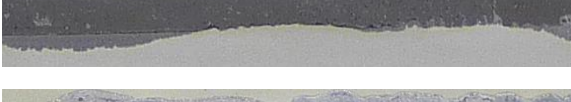


Lot	Metallisierung	Bruchbild	Versagensmodus
SnPbAg	Singulus		adhäsiv Ag - Al
	Al/Ag		adhäsiv Ag - Al
	ISE		adhäsiv Ag - Al
	Al/Ti/Ag		kohäsiv im Lot
SnBi	Al/TiN/Ti/Ag		unklar
	Singulus		adhäsiv Ag - Al
	Al/Ag		adhäsiv Ag - Al
	ISE		adhäsiv Ag - Al
SnBi	Al/Ti/Ag		unklar
	Al/TiN/Ti/Ag		unklar

Abbildung 89 Zusammenstellung der Bruchbilder der gelöteten Verbindung und Angabe des Versagensmodus, falls geklärt.

Die Beobachtung der Silberablösung vom Aluminium bei den Al/Ag-Stapeln konnte mithilfe von REM-Aufnahmen und EDX-Mappings weiter untermauert werden. In Abbildung 90 erkennt man die Pyramidenstruktur auf der metallisierten Waferoberfläche. Im oberen Bildbereich ist ein unverlöteter Teil der Metallisierung, demnach ein intakter Al/Ag-Stapel. Im linken unteren Bildbereich sind Lotreste, die nach dem Schältest auf der Oberfläche verblieben sind. Im rechten Bildbereich ist die Bruchstelle nach dem Abzug ohne Lotreste.

Das EDX-Mapping dieser Stelle in Abbildung 91 zeigt, dass der rechte untere Bereich weitestgehend frei von Silber ist, während der nicht gelötete obere Bereich eine intakte Silberschicht beinhaltet. Das Silber ist somit nach dem Abzugstest entfernt. Die Haftung von Silber zum Aluminium ist das schwächste Glied der mechanischen Haftung der Verbindung. Bei den SnBi-gelöteten Proben konnte dieselbe Beobachtung gemacht werden. Bislang ist noch nicht geklärt, ob das Silber bereits im unverlöteten Ausgangszustand eine verminderte Haftung zum Aluminium aufweist oder ob der Lötprozess die Reduzierung der Haftung verursacht.

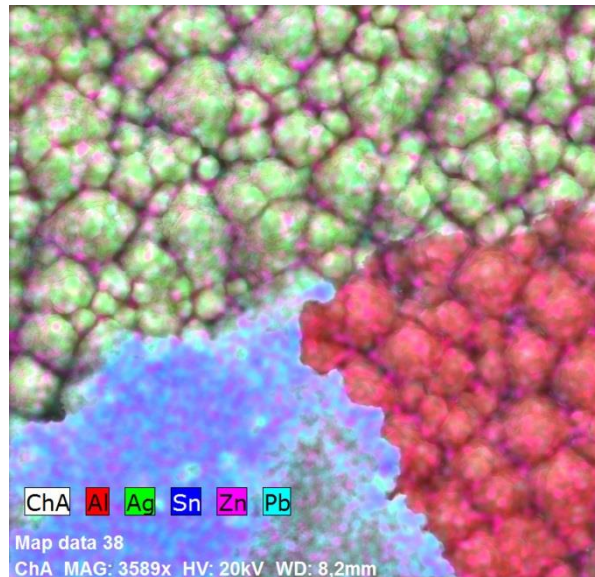
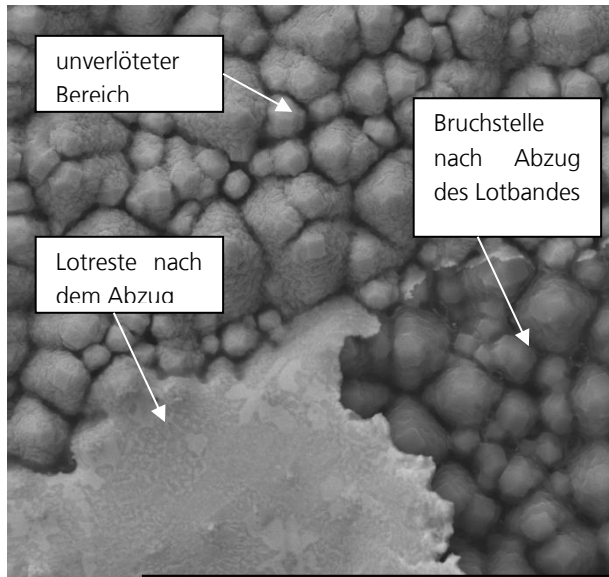


Abbildung 90 REM-Aufnahme der metallisierten Waferoberfläche nach den Lötversuchen (3589x)

Abbildung 91 EDX-Mapping des gelöteten und abgezogenen Wafers mit Al/Ag-Beschichtung

Die Ergebnisse der Schältests der geklebten Kontakte ist in Abbildung 92 zusammengefasst. Bemerkenswert ist vor allem, dass die Klebungen auf allen Metallisierungen in etwa gleich hohe Schälkräfte liefern, selbst auf den nicht lötbaren Al/Ag-Stapeln. Das Ergebnis zeigt, dass leitfähig geklebte Kontakte auf Al/Ag-Metallisierungen haften. Dabei ergeben sich kaum Unterschiede zwischen vor und nach Temperschnitt. Die geringen Kräfte bei Klebstoff B nach dem Tempern ist auf Inhomogenitäten im Dispense- und Aushärteprozess des Klebstoffs zurückzuführen. Der Klebprozess scheint die mechanische Haftung der Metallisierung in sich nicht zu beeinflussen.

Die Schälkraft liegen bei allen Tests zwischen 0.2 und 0.6 N/mm (ausgenommen, die oben erwähnten Ausreißer aufgrund der Probenherstellung), und damit unterhalb der geforderten 1 N/mm. Dennoch liegen die Kräfte im typischen Bereich für leitfähige Klebstoffe [39]. Man erkennt, dass mit Klebstoff A im Mittel eine höhere Schälkraft als mit Klebstoff B erreicht werden kann. Insgesamt ist zu erwarten, dass durch weitere Prozessoptimierung eine Erhöhung der Schälkraft auf um 1 N/mm möglich ist.



In Abbildung 93 sind die typischerweise auftretenden Bruchbilder für Klebstoff A und Klebstoff B dargestellt. Beide Klebstoffe weisen ein deutliches „Ausbluten“ des Harzes auf die Waferoberfläche aufgrund von Kapillareffekten auf. Von Fall zu Fall kann das Ausbluten eine nachteilige Konsequenz für die Zuverlässigkeit der Kontakte haben und sollte innerhalb der kommenden Untersuchungen beachtet werden.

Darüber hinaus ist in Abbildung 93 zu erkennen, dass Klebstoff A die Waferoberfläche deutlich homogener benetzt als Klebstoff B. Die homogenere Benetzung führt zu einer höheren Klebebahnbreite und somit zu größeren Schälkräften. Der Versagensmodus ist für beide Klebstoffe teils kohäsiv im Klebstoff (günstiger Fall) und teils adhäsiv am Zellverbinder. Das Ergebnis zeigt, dass der Klebstoff sehr gut an der Waferoberfläche haftet und die Haftung zur Silberoberfläche des Bandes oft die Versagensstelle ist. Das Ergebnis ist unerwartet, weil davon ausgegangen wurde, dass das versilberte Bändchen eine ideale Oberfläche für leitfähige Klebungen bietet.

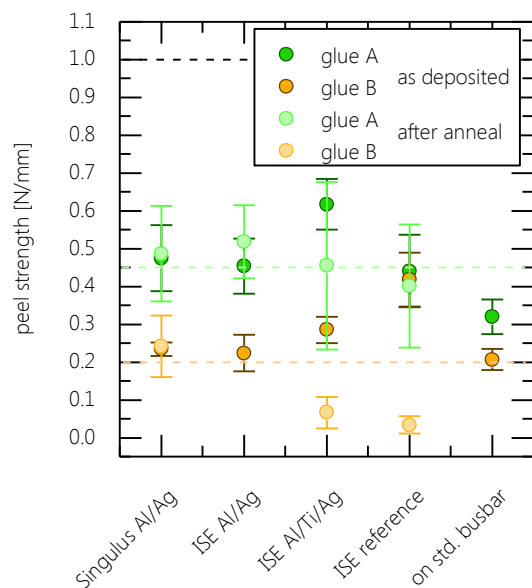


Abbildung 92 Schältestergebnisse der geklebten Kontakte. Gestrichelte schwarze Linie: 1 N/mm-Kriterium, gestrichelte grüne Linie: Mittelwert von Klebstoff A, gestrichelte gelbe Linie: Mittelwert von Klebstoff B

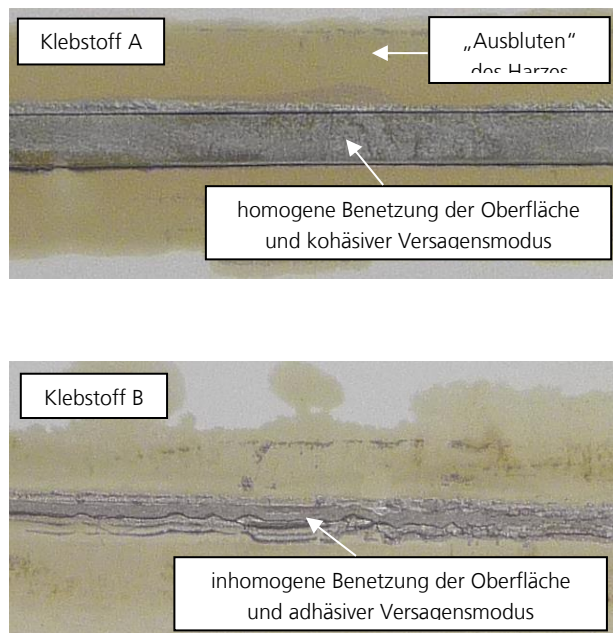


Abbildung 93 Bruchbilder der geklebten Kontakte

### Ergebnisse zu Klebetests auf ZnO-Oberfläche

Bei einem zusätzlichen Versuch wurde die prinzipielle Klebbarkeit einer ZnO-beschichteten Waferoberfläche untersucht. Dieser Versuch wurde im Hinblick auf die später im Projekt geplante Silbereinsparung bei der Vorderseitenmetallisierung durchgeführt. Hierbei wurden Bändchen mit

reiner Zinnbeschichtung, bzw. ohne Beschichtung (also: reine Kupferoberfläche) und als Referenz mit Silberbeschichtung auf ZnO geklebt. Es kamen ein manueller Dispense-Prozess mit Klebstoff A und Aushärtung auf der Heizplatte zur Anwendung.

Abbildung 94 zeigt die Ergebnisse dieses Versuchs. Man erkennt, dass die Schälkräfte von verzinneten Bändchen und bloßem Kupferband zwischen 0.8 und 1 N/mm liegen und damit nahezu an die geforderten Mindesthaftkräfte heranreichen. Die Schälkräfte mit dem versilberten Band liegen unterhalb der anderen Bändchen, aber im aus den anderen Versuchen erwarteten Bereich.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, dass leitfähiges Kleben mit ausreichend mechanischer Haftung auf ZnO möglich ist.

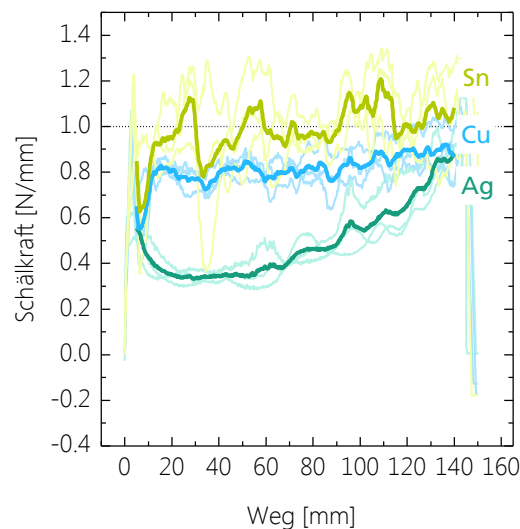


Abbildung 94 Verlauf der Schälkraft von geklebten Verbindern mit verschiedenen Oberflächen auf ZnO

#### Zusammenfassende Bemerkungen

- Löten auf ausschließlicher Al/Ag-Metallisierung ist nicht möglich, Versagensmodus zwischen Al und Ag beim Abzugstest
- Löten mit SnPbAg gelingt bei Schälkräften über 1 N/mm auf Al/Ti/Ag und Al/TiN/Ti/Ag-Metallisierungen
- homogene Benetzung bei allen gelöteten Proben → keine Al-Diffusion auf die Oberfläche zu beobachten (Tempereschritt war 200°C 6 Minuten)
- leitfähiges Kleben ist auf allen getesteten Oberflächen möglich, Kräfte liegen zwischen 0.2 und 0.6 N/mm
- leitfähiges Kleben führt zu haftenden Verbindungen auf ZnO-Oberflächen

Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche zeichnen sich zwei Richtungen für die künftige Verschaltungstechnologie innerhalb dieses Projektes ab:

- (1) Bereitstellung eines Al/Ti/Ag-Metallisierungstapels und Entwicklung eines Niedertemperatur-Lötprozess
- (2) Optimierung und weitere Untersuchung des leitfähigen Klebens auf Al/Ag-Oberfläche

Die bisher dargestellten Ergebnisse mit leitfähigem Kleben und Niedertemperaturlöten auf PVD-Metallstacks haben gezeigt, dass die als Rückseitenmetallisierung der angestrebten Hetero- bzw. Tunnelkontakt-Solarzellen, die in diesem Projekt entwickelt werden sollen, in Frage kommen. Die Klebungen wurden mit einem manuellen Druckprozess und die Aushärtung in einem Laminator durchgeführt. Bei diesen ersten Versuchen konnten durchschnittliche Schälkräfte auf Al/Ag-Metallisierung von ungefähr 0.5 N/mm gezeigt werden [40]. Die Versuche mit manuellem Niedertemperaturlöten (SnBi und SnBiAg) auf Al/Ti/Ag-Metallisierungen waren erfolglos, insofern keine Haftkräfte mit Niedertemperaturlot erreicht worden ist, wobei zur Referenz SnPbAg-gelötete Al/Ti/Ag-Stacks Schälkräfte um 4 N/mm aufwiesen.

Folgend werden Versuche dargestellt, die mit der Zielstellung durchgeführt worden sind, Haftkräfte über 1 N/mm für beide Verschaltungstechnologien Niedertemperaturlöten und leitfähiges Kleben zu erreichen. Darüber hinaus sind die Kontaktstellen elektrisch zu charakterisieren, um die elektrischen Eigenschaften der Verbindungen bewerten zu können. Außerdem sollen Erkenntnisse zur Alterungsbeständigkeit der Kontakte gewonnen werden.

Der gegenüber früheren Versuchen neuartige Ansatz ist die Verwendung einer semiautomatische Lötanlage zur Durchführung der Löt- und Klebeversuche. Dadurch soll eine bessere Kontrolle und Reproduzierbarkeit der Prozesse erreicht werden, die für eine effiziente Optimierung der Haftkräfte notwendig sind. In Tabelle 1 sind die konkreten Experimente aufgelistet, die zu den dargestellten Zielen führen sollen.

Tabelle 1 Übersicht über die durchgeführten Versuche zu den beiden Verbindungstechnologien.

Niedertemperaturlöten	Leitfähiges Kleben
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Prozessfindung an der semiautomatischen Lötanlage, um die nötigen Haftkräfte zu erreichen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Benutzung der semiautomatischen Lötstation zur Aushärtung von Klebstoffen</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Elektrische Charakterisierung der Lötstellen mit TLM</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Bestimmung des Temperaturverlaufs in der Klebefuge bei Aushärtung</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Mikroskopische Analyse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Klebungen mit unterschiedlichen Bändchenbeschichtung und anschließende Bestimmung der Haftkräfte</li> <li>– Bestimmung der Haftkräfte von neuen Klebstoffen</li> <li>– Elektrische Charakterisierung der Klebungen mit TLM</li> <li>– Alterung von TLM-Proben</li> </ul>

*Versuchsaufbauten und verwendete Materialien*

Die für die Lötungen und Klebungen verwendete semiautomatische Lötstation ist in Abbildung 95 dargestellt [41]. Der Lötprozess gehört zur Gruppe der Kontaktlötverfahren, da die Wärme, die für das Aufschmelzen des Lotes benötigt wird, über direkten mechanischen Kontakt von heißen Lötstempeln induziert wird.

Die Anlage besteht aus einer Lötkopfhalterung mit drei Lötstempel-Reihen für entsprechende Drei-Busbar-Solarzellen. Der untere Teil der Anlage beinhaltet eine Heizplatte, auf der die Solarzelle vorgewärmt wird. Die Solarzelle wird auf einer externen Träger-Vorrichtung ausgerichtet, beflutet und mit Verbinderbändchen bestückt (Abbildung 96). Anschließend wird der Träger auf die Heizplatte gesetzt und die Lötstempel werden auf die Solarzelle abgesenkt (Abbildung 97). Lötzeit, Temperatur der Lötstempel und der Heizplatte können eingestellt werden.

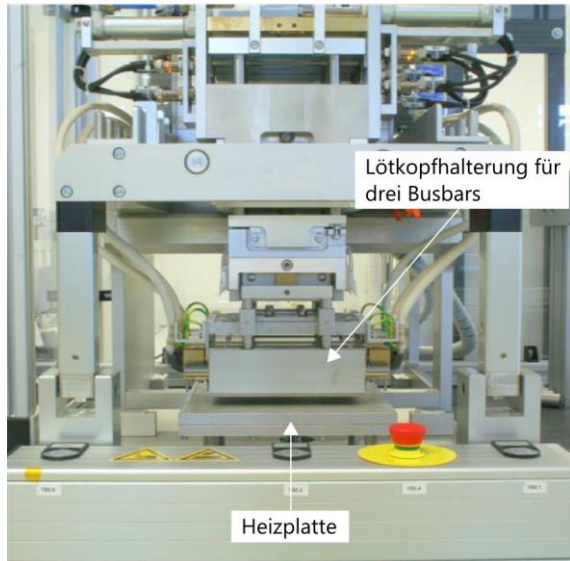


Abbildung 95 Gesamtansicht der semiautomatischen Lötplattform.

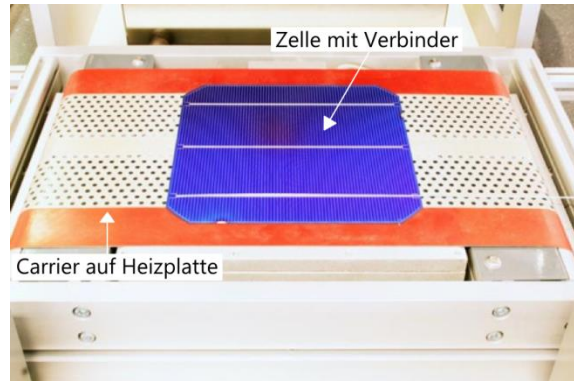


Abbildung 96 Carrier mit Solarzelle und Verbinder. Der Carrier liegt auf der Heizplatte der Lötstation.

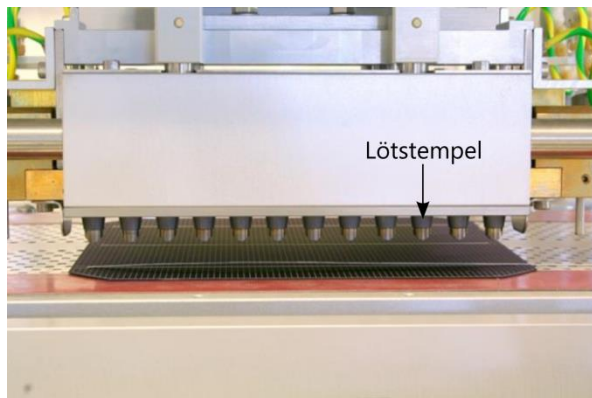


Abbildung 97 Lötstempelhalterung mit ausgefahrenen Löstempeln.

Die Temperaturverlaufsbestimmung wird unter Verwendung von Thermocouples durchgeführt, die mit PTFE-Klebeband auf der Zelloberfläche auf den Busbars, direkt unter einem Löstempel sowie zwischen zwei Löstempeln angebracht werden. Die Zelle befindet sich bei dem Versuch auf dem Träger, und damit nicht direkt auf der Heizplatte. Es wird kein zusätzliches Verbinderbändchen auf den Busbar gelegt, weil davon ausgegangen wird, dass ohne Verwendung von Klebstoff als Medium zum Wärmetransport, kein ausreichender thermischer Kontakt zwischen Bändchen und Busbar erzielt werden kann und die Messungen systematisch verfälscht werden.

Die für die Löt- und Klebeversuche eingesetzten Verbinderbändchen sind in ihren wichtigsten Kenngrößen in Tabelle 2 beschrieben. Vor Verwendung werden die Bändchen um 1% mit Hilfe einer Zugprüfmaschine gereckt, wie es in einem vollautomatisierten String-Prozess üblich ist.

Die leitfähigen Klebstoffe, die in den Versuchen zum Einsatz kommen, sind in Tabelle 3 gelistet. Aufgrund der inzwischen recht großen Anzahl verschiedener Systeme wird eine Codierung eingeführt, wobei der Buchstabe den Hersteller und die Zahl eine Typbezeichnung verschlüsselt. Leider können aus Gründen bestehender Geheimhaltungsvereinbarungen die genauen Typbezeichnungen aktuell nicht preisgegeben werden.

Wie man in Tabelle 3 erkennen kann, handelt es sich bei den meisten Klebstoffen um schnell aushärtende Systeme, wie sie für einen später angedachten automatischen Verstringungsprozess hohen Durchsatzes notwendig sind. Eine Ausnahme bildet der Klebstoff C1, der aufgrund guter Erfahrungen aus früheren Projekten als Referenz-System in die Experimente aufgenommen wurde.<sup>7</sup>

Für die Studien der Haftkräfte bei unterschiedlichen Verbinderbeschichtungen kommen nur die Klebstoffe A1 und B1 zur Anwendung. Auf Basis der daraus gewonnen Ergebnisse werden die Untersuchungen der neuen Klebstoffe mit Hilfe von Sn-beschichteten und reinen Cu-Verbindern durchgeführt.

Tabelle 2 Eigenschaften der eingesetzten Verbinder und Substrate.

	Leitfähiges Kleben				Niedertemperaturlöten	
	Ag	Sn	Ni	ohne	Sn <sub>43</sub> Bi <sub>57</sub>	Sn <sub>41</sub> Bi <sub>57</sub> Ag <sub>2</sub>
Beschichtungen	Ag	Sn	Ni	ohne	Sn <sub>43</sub> Bi <sub>57</sub>	Sn <sub>41</sub> Bi <sub>57</sub> Ag <sub>2</sub>
Kerndimensionen [mm <sup>2</sup> ]	1.5×0.2	2.0×0.15	1.6×0.15	2.0×0.15	1.5×0.18	1.5×0.18
Beschichtungsstärke [µm]	1	15	k.A.	0	20	20
Substrat	Texturierte Wafer mit 100 nm ZnO 2 µm Al und 150 nm Ag (Soll-Werte) Herstellung Fraunhofer ISE				Texturierte Wafer mit 100 nm ZnO 2 µm Al, 100 nm Ti, 150 nm Ag (Soll-Werte) Herstellung Fraunhofer ISE	

<sup>7</sup> Die schnell härtenden Systeme können meistens innerhalb 60 und 120 s bei 180 °C ausgehärtet werden. Klebstoff C1 benötigt Aushärtebedingungen von 150 °C und 15 min.

Tabelle 3 Übersicht über die verwendeten Klebstoffe. Klebstoff A1 entspricht dem Klebstoff mit der Bezeichnung „Klebstoff A“ und Klebstoff B1 dem Klebstoff mit der Bezeichnung „Klebstoff B“ aus dem vergangenen Projektzwischenbericht.

Hersteller	Typ	Kurzbeschreibung
A	1	schnell härtend, Ag-gefüllt, Duromer
B	1	schnell härtend, Cu-Ag-gefüllt, Elastomer
B	2	schnell härtend, Cu-Ag-gefüllt, Duromer
B	3	schnell härtend, Cu-Ag-gefüllt, Duromer
B	4	schnell härtend, Cu-Ag-gefüllt, Duromer
C	1	Standardaushärtung, Ag-gefüllt, Duromer
C	2	schnell härtend, Ag-gefüllt, Elastomer
C	3	schnell härtend, Ag-gefüllt, Duromer
C	4	schnell härtend, kostenreduziert

Die Schältests zur Bestimmung der Haftkräfte von Lötungen und Klebungen wird gemäß DIN EN 50461 in einem Winkel von 90° und einer Geschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt [33]. Eine Schältestprobe besteht aus einem Laser-geschnittenen Waferstück der Abmessungen 50 mm x 30 mm und beinhaltet zwei bis drei Lötungen bzw. Klebungen pro Parameter (siehe Abbildung 98). Vor dem Schältest werden die Proben auf ein starres Al-Substrat mit Hilfe von EVA geklebt, um Waferausrisse zu vermeiden.

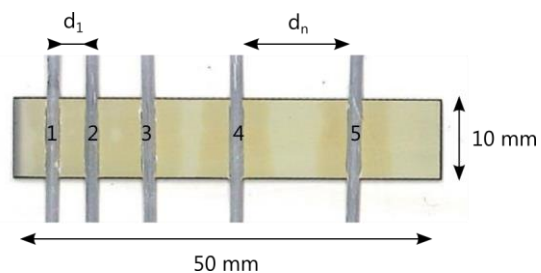
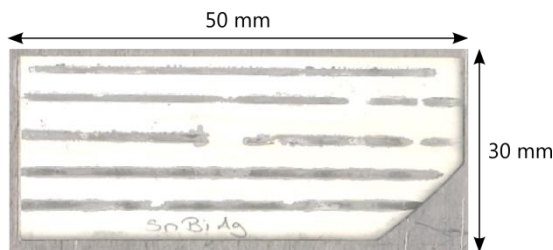


Abbildung 98 Zellstück mit Al/Ti/Ag-Metallisierung für Schältests.

Abbildung 99 Zellstück mit Al /Ag-Metallisierung als TLM-Probe für Kontaktwiderstandsmessungen.

Die elektrische Charakterisierung wird mittels TLM-Strukturen durchgeführt, die sich eignen den spezifischen Kontaktwiderstand zu bestimmen (siehe Abbildung 99) [34]. Der Schichtwiderstand  $R_{sh}$  der Metallisierung kann aus einer Messung der Widerstände  $R_t$  zwischen benachbarten Verbinderanschlüssen in sukzessiv größer werdenden Abständen  $d_1$  bis  $d_n$  gewonnen werden. Dabei folgt der Anstieg der Geraden aus Widerständen  $R_t$  über Abstände  $d$  dem Ausdruck  $R_{sh} / Z$ . Die Größe  $Z$  ist hierbei die Breite der Klebung (10 mm in obiger Abbildung).

Weiterhin wird der Contact-End-Resistance  $R_{ce}$  an den TLM-Strukturen gemessen, indem Strom durch Kontakte 1 und 2 geführt und die Spannung zwischen 2 und 3 gemessen wird. Daraus folgt:

$$R_{ce} = \frac{V_{23}}{I_{12}} \quad (3)$$

Die Messung kann für die weiteren Kontakte wiederholt werden, sodass ein Mittelwert für  $R_{ce}$  bestimmt werden kann. Die anschließende iterative Lösung von

$$R_{ce} = \frac{\rho_c}{\sqrt{\rho_c / R_{sh}} \cdot Z} \cdot \frac{1}{\sinh(L / \sqrt{\rho_c / R_{sh}})} \quad (4)$$

führt zum spezifischen Kontaktwiderstand  $\rho_c$ .

Der spezifische Kontaktwiderstand von Klebungen wird auf verschiedenen Substraten bestimmt, um einen generellen Überblick über die elektrischen Eigenschaften der Klebungen zu bekommen und die ermittelten Ergebnisse für die Al/Ag-, bzw. Al/Ti/Ag-Metallisierungen sinnvoll referenzieren und bewerten zu können. Es kommen siebgedruckte Vorderseitenbusbars, siebgedruckte Rückseitenbusbars, sowie die oben genannten Metallisierungsstacks für die Untersuchungen in Betracht. Die Verbinder, die für die TLM-Proben eingesetzt werden, sind Silber-beschichtet, damit in dem ersten hier gezeigten Überblicksversuch der Einfluss von Oxidation und galvanischer Korrosion der Verbinder weitestgehend ausgeschlossen werden kann [42].

Die TLM-Proben werden nach der initialen Widerstandsbestimmung in Gruppen mit jeweils drei Proben eingeteilt. An einer Gruppe wird entweder ein thermischer Zyklentest mit 200 Zyklen zwischen  $-40$  bis  $85$  °C bei 25% r.F. (TC 200) oder 1000 Stunden Feuchte-Wärme bei  $85$  °C und 85% r.F durchgeführt (DH 1000) [43]. Die Proben werden zuvor in einen Aufbau:

- Objektträger-Glas
- EVA
- TLM-Probe
- EVA
- TPT-Rückseitenfolie



einlaminiert, um den Bedingungen für den Wassereintrag und den Abbauprodukten der Einkapselungsmaterialien hinsichtlich eines Standardmoduls zu entsprechen. Selbstverständlich bleiben die Kontakte über die aufgebracht Verbinder, die aus dem Glas herausstehen, messtechnisch zugänglich. Insgesamt ergeben sich die in Abbildung 100 dargestellten Probengruppen. Es wird darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse der Alterungstests für die Niedertemperaturlote bis zum Verfassen dieses Berichts noch nicht verfügbar waren.

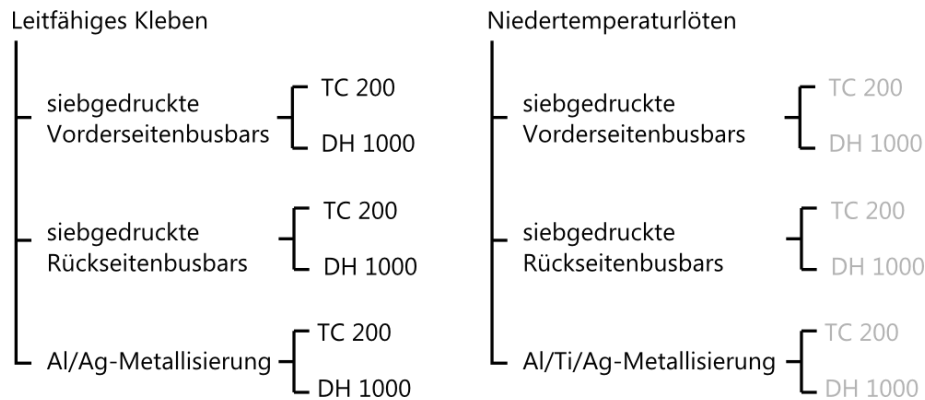


Abbildung 100 Übersicht über die Gruppen für die Alterungstests der TLM-Proben.

Eine exemplarische Kurve für den gemessenen Temperaturverlauf beim Aushärten auf der semiautomatischen Lötstation ist in Abbildung 101 gezeigt. Die eingestellten Soll-Parameter der Anlage sind in diesem Fall

- Heizplatte: 160 °C
- Lötstempel: 230 °C
- Lötzeit: manuell

Man erkennt, dass die Temperatur im Zeitfenster zwischen 10 s und 30 s nach Beginn der Messung ansteigt und einen Zielwert erreicht. Es muss erwähnt werden, dass die gemessenen Werte zwischen den Lötstempeln in etwa 15 – 20 K niedriger sind als direkt unter dem Lötstempel, was der Einfachheit halber im Diagramm nicht dargestellt wird.

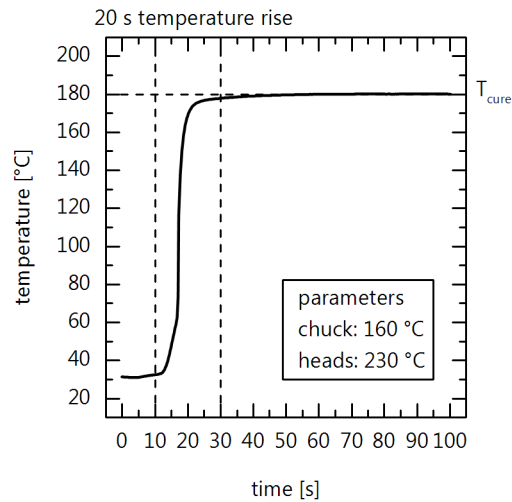


Abbildung 101 Temperaturverlauf beim Aushärtevorgang auf der semiautomatischen Lötstation. Die Temperaturkurve ist direkt unterhalb eines Lötstempels gemessen.

#### Lötprozess Niedertemperaturlote

Nach anfänglichen Vorversuchen und Parametervariationen des Lötprozesses haben sich die Soll-Werte in Tabelle 4 als sinnvoll erwiesen, um repräsentative Haftkräfte auf den Al/Ti/Ag-Metallisierungsstapeln zu erzielen.<sup>8</sup>

Tabelle 4 In Vorversuchen ermittelte Parameter der Lötprozesse an der semiautomatischen Lötplattform.

Lot	Soll-Temperatur Heizplatte [°C]	Soll-Temperatur Lötstempel [°C]	Lötzeit [s]
SnPbAg	170	230	1.2
SnBi	135	190	1.2
SnBiAg	135	190	1.2

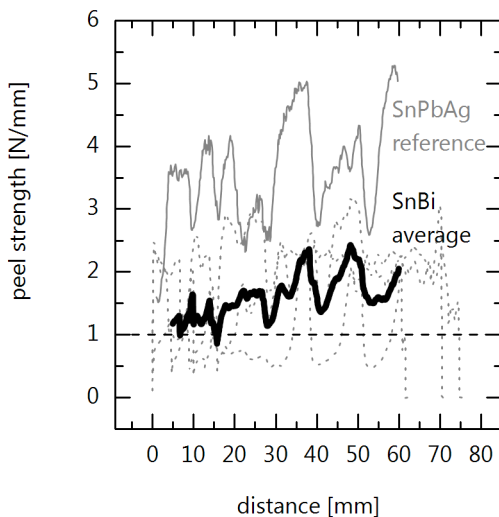
<sup>8</sup> In den Vorversuchen wurde die Heizplatte bei den Bismuth-haltigen Loten zwischen 110 und 135 °C, die Lötköpfe zwischen 180 und 200 °C und die Lötzeit zwischen 0.8 und 1.2 s variiert. Die Niederhaltezeit ist konstant bei 4 s belassen, sodass diese Einflussgröße im Wesentlichen entfernt ist.

Die Schälkräfte auf Al/Ti/Ag-Stapeln mit den in Tabelle 4 eingestellten Prozessparametern sind in Abbildung 102 a und b gezeigt. Die gemittelte Kurve des Niedertemperaturlotes erreicht bei SnBi Werte zwischen 1 und 2 N/mm und bei SnBiAg zwischen 1.5 und 3 N/mm. Die Referenz SnPbAg zeigt Schälkräfte zwischen 2.5 und 5 N/mm.

Die elektrische Charakterisierung der Niedertemperaturlötungen mit TLM-Proben hat zu den spezifischen Kontaktwiderstände in Abbildung 103 geführt.

Ergänzend zur mechanischen und elektrischen Charakterisierung der Lötstellen können den Abbildung 104 a – c strukturelle Informationen anhand der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen entnommen werden. Aus Abbildung 104 a ist ersichtlich, dass das SnBiAg-Lot eine etwa 20 bis 30  $\mu\text{m}$  dicke Schicht auf dem Metallisierungstapel ausbildet. Abbildung 104 b und c zeigen weitere Details der Lotschicht direkt auf der Metallisierung. Die Ag-Schicht ist in etwa zwischen 400 und 500 nm dick, die Ti-Schicht zwischen 85 und 200 nm.

(a)



(b)

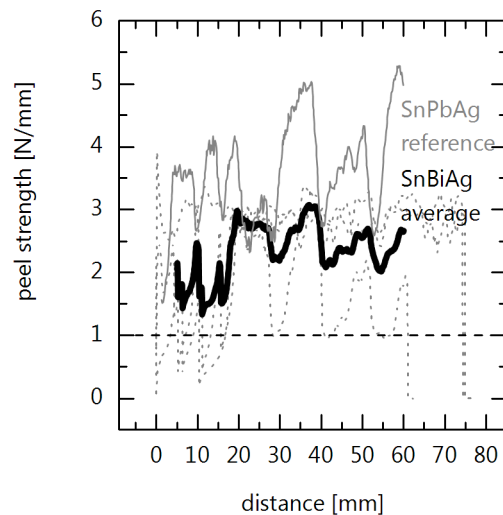


Abbildung 102 a) Schälkräfte von SnBi-Lot auf Al/Ti/Ag-Metallisierung. (b) Selbiges für SnBiAg-Lot. Die schwarze Kurve ergibt sich als Mittelwert aus drei einzelnen Abzügen (gestrichelt dargestellt). Die graue Kurve bezieht sich auf die Referenz mit SnPbAg auf Al/Ti/Ag.

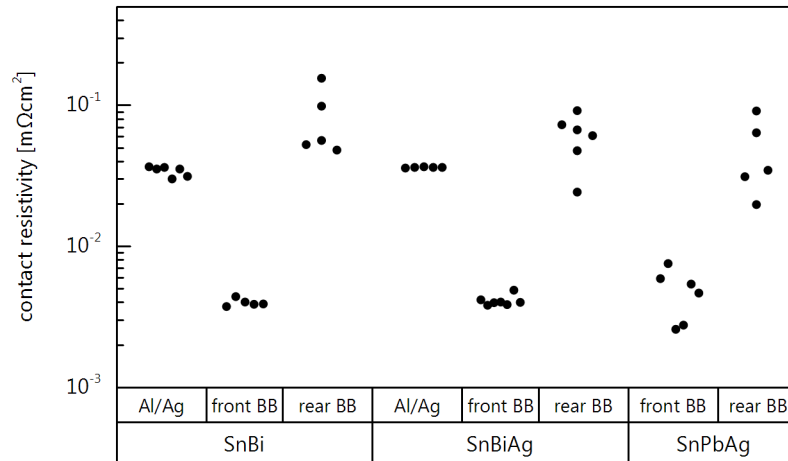


Abbildung 103 Spezifische Kontaktwiderstände von Niedertemperaturlötstellen auf verschiedenen Oberflächen. Jeder Punkt entspricht einer TLM-Probe.

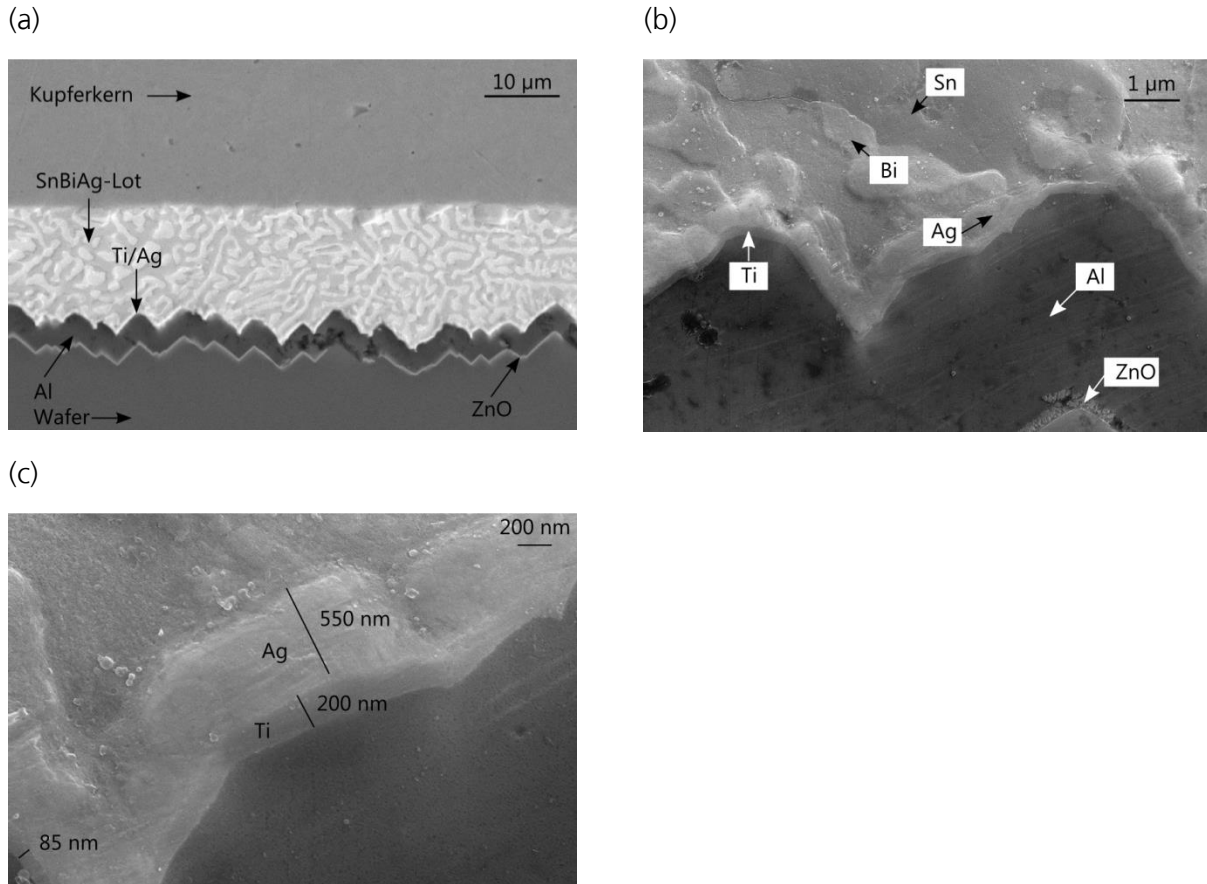


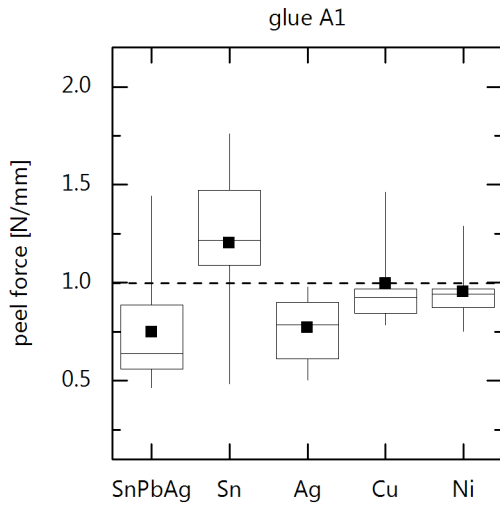
Abbildung 104 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer SnBiAg-Lötstelle auf Al/Ti/Ag-Oberfläche.

### Leitfähiges Kleben

Die Klebstoffe A1 und B1, zu denen bereits im vergangenen Projektzwischenbericht Ergebnisse vorgestellt wurden, werden hier näher untersucht. Die Zielstellung ist, über die Variation der Bändchenbeschichtung die Haftkräfte auf min. 1 N/mm zu erhöhen. Die Ergebnisse der Verbindervariation sind in Abbildung 105 a und b in einem Box-Plot dargestellt. Es wird darauf hingewiesen, dass SnPbAg hier einen *geklebten* SnPbAg-beschichteten Verbinder bezeichnet. Man erkennt, dass Klebstoff A1 unter Verwendung von Sn-beschichteten Verbindern oder gänzlich ohne Beschichtung im Mittel über 1 N/mm erreicht. Für Klebstoff B1 werden im Allgemeinen Werte unterhalb 1 N/mm gemessen.

Da Sn- und Cu-Oberflächen im Zusammenhang mit Klebstoff A1 zum Teil hohe Haftkräfte erreichen können, werden diese Verbinder zur Evaluation der neuen Klebstoffsysteme verwendet. Die Schälkräfte für diese Klebstoffe sind in Abbildung 106 a und b jeweils für Cu und Sn-Beschichtung gezeigt. Dabei können für Klebstoff C1 und Sn-Beschichtung ausreichend hohe Schälkräfte bestimmt werden. Bei blankem Kupfer liegen sie für diesen Klebstoff um 1 N/mm.

(a)



(b)

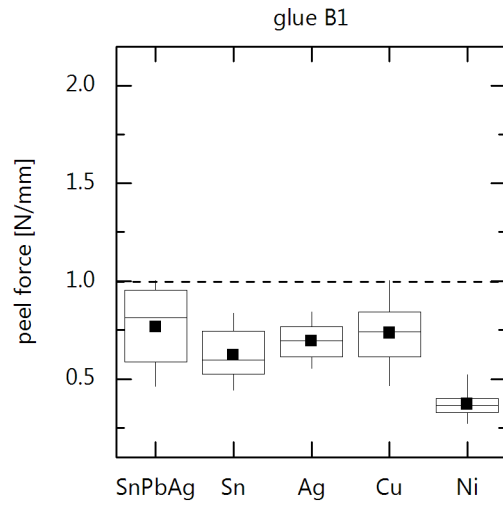
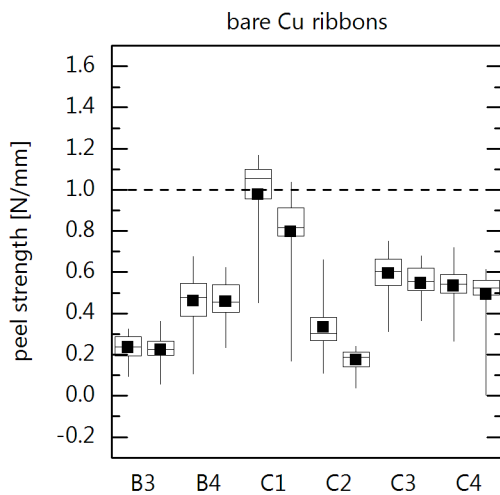


Abbildung 105 Schälkräfte von Klebstoff A1 und B1 auf Al/Ag-Oberfläche mit verschiedenen Verbinderbeschichtungen dargestellt als Box-Plot. Box: 25-75-Quartile, gefülltes Rechteck: Mittelwert, Linie: Median, Whisker: 5-95-Quantile. Jede Box beinhaltet die Peak-Werte von drei Abzügen.

(a)



(b)

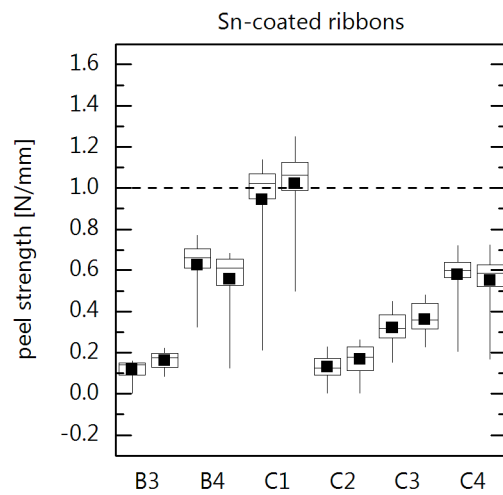


Abbildung 106 Schälkräfte von verschiedenen Klebstoffen (a) mit unbeschichteten Verbindern und (b) mit Sn-beschichteten Verbindern. Jede Box beinhaltet die Peak-Werte eines Abzuges.

Die elektrische Charakterisierung der leitfähigen Klebungen erfolgt analog zu den Messungen mit Niedertemperaturlot. Die spezifischen Kontaktwiderstände der Klebstoffe A1 und B1 auf den Oberflächen Vorderseiten- und Rückseitenbusbar, sowie Al/Ag-Metallisierung sind in Abbildung 107 abgebildet. Außerdem sind die Werte für SnPbAg-Lötungen auf Vorder- und Rückseitenbusbars zur Referenz angegeben.

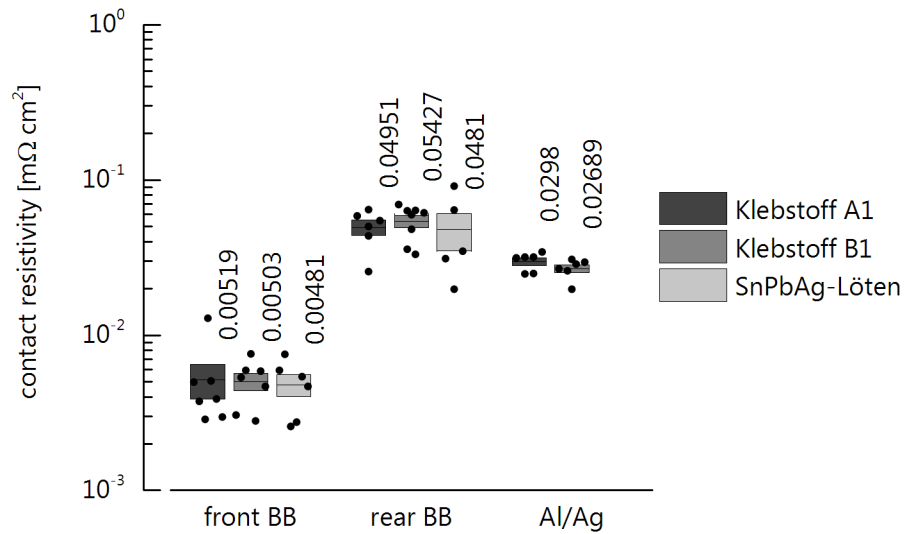


Abbildung 107 Spezifische Kontaktwiderstände von Klebungen auf verschiedenen Oberflächen im Vergleich zu SnPbAg-gelöteten Referenzen. Die Box entspricht hier dem Standardfehler des Mittelwertes und die Linie dem Mittelwert. Der angegebene Zahlenwert quantifiziert den Mittelwert.

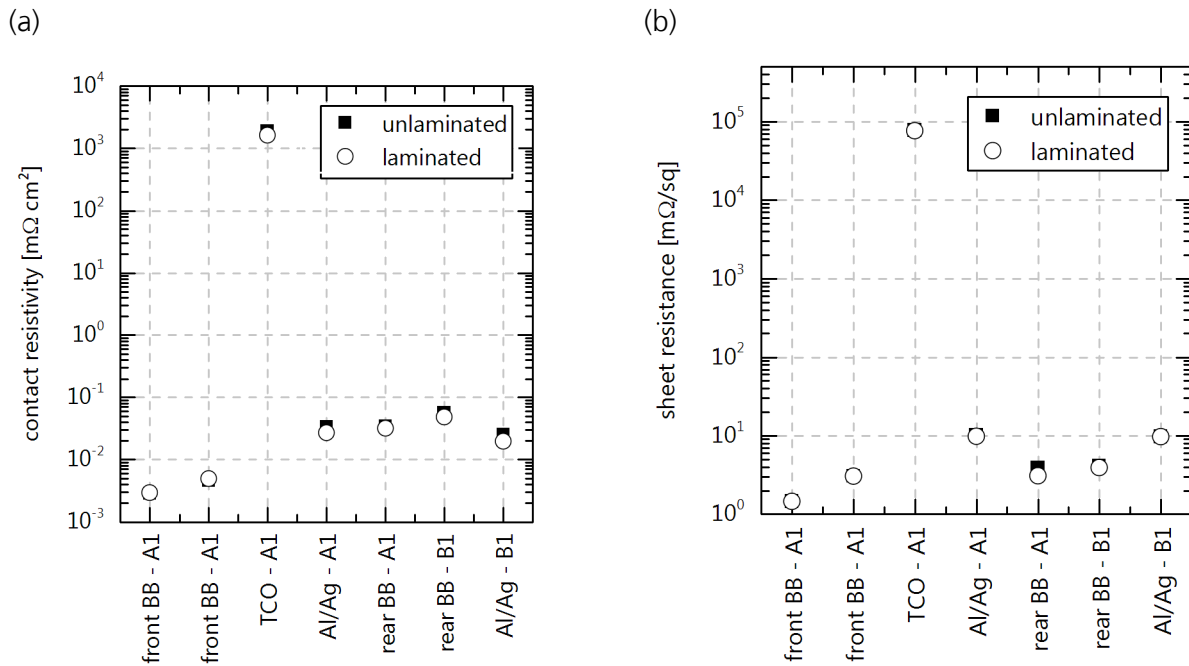


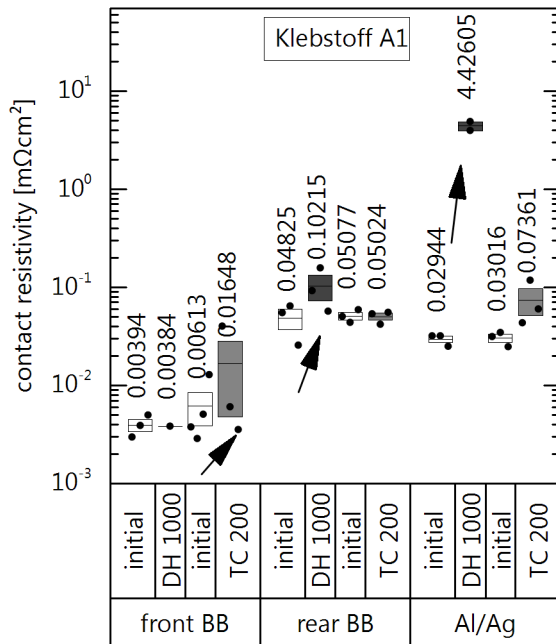
Abbildung 108 Spezifischer Kontaktwiderstand und (b) Schichtwiderstand vor und nach der Lamination für ausgewählte Klebstoff-Oberflächen-Kombinationen.

Die Proben zur elektrischen Charakterisierung werden in einen modulähnlichen Aufbau, wie oben beschrieben, einlaminiert und die TLM-Bestimmung des Kontakt-, sowie Schichtwiderstands wird wiederholt, um den möglichen Einfluss des Laminationsvorgangs zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 108 a und b dargestellt. Es ist keine wesentliche Änderung der Kenngrößen nach der Lamination erkennbar.

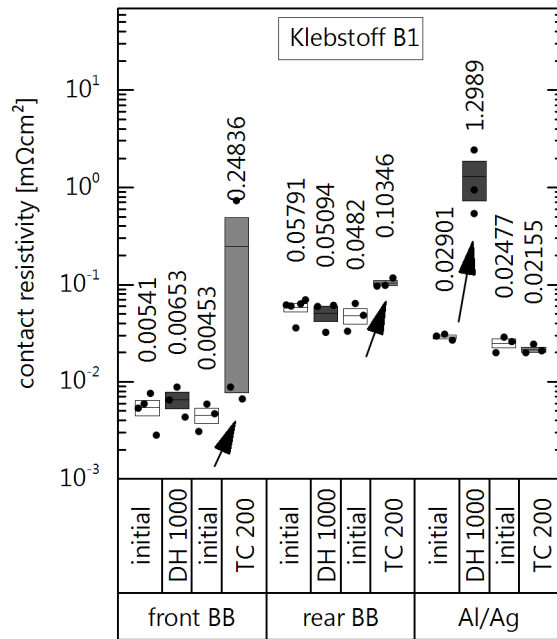
Zuletzt werden die Ergebnisse der Alterung der Klebungen gezeigt. Die Darstellungen zur Veränderung des spezifischen Kontaktwiderstandes finden sich in den Abbildung 109 a bis c. Klebstoffe A1 und B1 erhöhen ihre Kontaktwiderstände deutlich im DH-1000-Test bei Verwendung der Al/Ag-Metallisierung, wobei die Erhöhung bei Klebstoff A1 stärker ausfällt. Zudem folgt ein Anstieg der Kontaktwiderstände bei Klebstoff B1 im TC-200-Test bei siebgedruckten Vorder- und Rückseitenbusbars. Die Kontaktwiderstände bei Klebstoff A1 erhöhen sich außerdem merklich beim DH-1000-Test auf Rückseitenbusbars. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von SnPbAg-gelöteten Proben auf Busbars in Abbildung 109 c dargestellt, wo jedoch keine signifikante Veränderung nach den Tests zu beobachten ist.



(a)



(b)



(c)

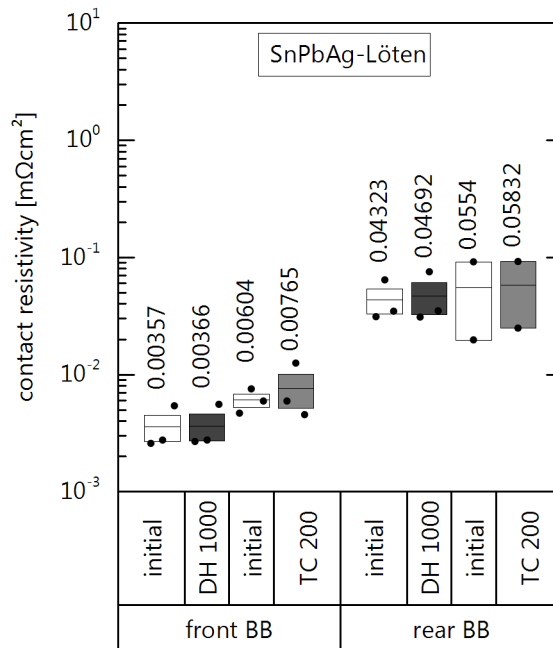


Abbildung 109 (a) Alterung der TLM-Proben mit Klebstoff A1, (b) Klebstoff B1 und (c) zur Referenz SnPbAg-gelötete Zellen auf Busbars. Boxen: Standardfehler der Mittelwertes. Linie: Mittelwert.

Die Temperaturmessung mit Thermocouples auf der Zelloberfläche beim Aushärteprozess hat ergeben, dass etwa 20 s benötigt werden, bis der Träger mitsamt der Zelle die Zieltemperatur zum Aushärten erreicht hat. Wenn also ein Klebstoff nach Datenblattangabe eine Aushärtezeit von 60 s vorsieht, muss mit einer Verlängerung der Prozesszeit vom Auflegen des Trägers auf der Heizplatte,

dem Herunterfahren der Lötstempel bis zur vollständigen Aushärtung des Klebers um 20 s gerechnet werden.

Wenn das Ziel verfolgt wird, die Aushärtetemperatur sehr genau einzustellen, kann eine grobe „Daumenregel“ anhand der Versuche abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} T_{\text{chuck}} &= T_{\text{cure}} - 20\text{K} \\ T_{\text{heads}} &= T_{\text{cure}} + 50\text{K} \end{aligned} \tag{5}$$

Dabei ist  $T_{\text{chuck}}$  die einzustellende Soll-Temperatur der Heizplatte,  $T_{\text{heads}}$  die Soll-Temperatur der Lötstempel und  $T_{\text{cure}}$  die gewünschte Aushärtetemperatur. Diese Vorgehensweise wurde beispielsweise verwendet, um eine Soll-Temperatur von 180 °C zu erreichen und den Temperaturverlauf aus Abbildung 101 zu generieren.

Aufgrund der Beobachtung, dass die Temperatur zwischen den Lötstempeln um ca. 20 K geringer ist als die eingestellte, ist zu schlussfolgern, dass eine Verlängerung des Prozesses nötig sein kann, um zwischen den Lötstempeln eine vollständige Aushärtung zu erreichen.

Einen besonderen Stellenwert nehmen die Haftungsuntersuchungen der Löt- und Klebestellen ein, weil sie für die Erreichung des Meilensteins MS 3.7.1 herangezogen können werden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der Wechsel hinzu einem semiautomatischen Prozess für das Niedertemperaturlöten und -kleben zu einer deutlichen Verbesserung der Schälkräfte führt. Es wurden Prozessparameter gefunden (Tabelle 4), mit denen zuverlässig Schälkräfte über 1 N/mm für Bismuth-haltige Lote auf Al/Ti/Ag-Metallisierung erreicht werden. Die Haftkräfte werden als ausreichend für den Fertigungsumgang mit Strings und die mechanische Stabilität im Modul bewertet, obwohl geringer ausfallen als die Haftkräfte von SnPbAg-gelöteten Verbindungen auf Al/Ti/Ag.

Es sollen nun die REM-Aufnahmen aus Abbildung 104 a bis c diskutiert werden. Insbesondere soll darauf hingewiesen werden, dass die gemessenen Schichtdicken von Ag und Ti nicht den erwarteten Werten entsprechen. Die Silberschicht ist mit einer Dicke von 150 nm und die Titanschicht mit 100 nm zu erwarten (vgl. Schichtaufbau in [32]), wobei für das Ag bis zu 550 nm und für das Ti Werte zwischen 80 und 200 nm beobachtet werden. Dabei schätzen wir die Schichtdicke des Ag als wichtige Einflussgröße auf die Lötbarkeit der Metallisierung ein. Es ist zu vermuten, dass eine 150 nm Silberschicht schlechtere Lötbarkeit aufweist als die 550 nm Silberschicht, die letztlich in diesen hier gezeigten Versuchen Verwendung findet. Zu einem späteren Zeitpunkt soll eine plausible Korrelation zwischen Schichtdicke und Lötbarkeit näher analysiert werden. Außerdem wird darauf hingewiesen, dass die „Ag-Schicht“ vielmehr eine intermetallische Phase ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ) nach dem Lötprozess darstellt [44].

Anknüpfend an die Haftungsuntersuchungen von Niedertemperaturlötlösungen sollen die Ergebnisse für Klebeverbindungen interpretiert werden. Es ist ersichtlich, dass für die Klebstoffe A1 und C1 mit Sn-beschichteten Verbindern und Verbindern ohne Beschichtung eine Schälkraft über 1 N/mm möglich ist. Sn und Cu scheinen vorteilhaft für eine Optimierung der Schälkräfte zu sein. Es wird ein

Zusammenhang mit der Oberflächenspannung oder dem Vorhandensein von Oxiden auf den Schichten vermutet.

Schlussfolgernd ist mit dem Überschreiten der 1 N/mm Haftkräfte für das Niedertemperatlöten und leitfähige Kleben die erfolgreiche Erreichung des MS 3.7.1 „Arbeitsversion der neuartigen Verbindungstechnologie für Heterojunction-Solarzellen vorhanden“ verknüpft.

Die elektrische Charakterisierung der Niedertemperatlote hat darüber hinaus ergeben, dass die spezifischen Kontaktwiderstände mit

$\approx 4 \times 10^{-3} \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  auf Vorderseitenbusbars

$\approx 5 - 8 \times 10^{-2} \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  auf Rückseitenbusbars

$\approx 3 \times 10^{-2} \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  auf Al/Ti/Ag-Metallisierung

gleich denen von SnPbAg-gelöteten Verbindungen auf Busbars sind, oder, im Falle der Al/Ti/Ag-Metallisierung, liegen sie zwar eine Größenordnung höher als für Vorderseitenbusbars, dennoch in einem Bereich, der unkritisch für eine mögliche Reduktion des Füllfaktors des PV-Moduls wäre. Ein Grenzwert für den Kontaktwiderstand, bis zu dem keine nennenswerten Füllfaktorverluste auftreten, ist derzeit mit  $0.5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  anzunehmen [45].

Die Untersuchung der Kontaktwiderstände von leitfähigen Klebungen mit Silber-beschichteten Verbindern auf Al/Ag-Metallisierung oder siebgedruckten Busbars hat gleiche Werte wie die für Niedertemperatlötungen erbracht. Damit ist gezeigt, dass sich mit Hilfe des Klebens potenziell elektrisch gleichwertige Verbindungen herstellen lassen. Es muss indessen angemerkt werden, dass sich die Kontaktwiderstände mit andersartig beschichteten Verbindern unterscheiden können. Sie müssen in der konkreten Kombination von Klebstoff, Verbinder und Oberfläche untersucht werden. Dabei stellt TLM eine günstige Methode mit wenig Materialaufwand und Durchführbarkeit mit Precursoren dar, um zu Erkenntnissen über elektrische Eigenschaften zu gelangen.

Weitergehend werden die Kontaktwiderstände vor und nach einem Laminationsprozess besprochen. Die Auswertung der Daten hat ergeben, dass keine Veränderung der Kontaktwiderstände aufgrund der Lamination zu verzeichnen ist. Leitfähiges Kleben auf Al/Ag-Metallisierung wird demnach als kompatibel mit dem Laminationsprozess eingestuft. Eine vergleichbare Untersuchung mit Niedertemperatlötung steht unterdessen noch aus und wird zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

Die Ergebnisse der Alterungstests haben ergeben, dass die leitfähigen Klebungen auf Al/Ag zwar initial geringe Kontaktwiderstände zeigen, jedoch nach DH 1000 für beide Klebstoffe um mehrere Größenordnungen erhöht sind. Bemerkenswert ist, dass Klebestellen auf siebgedruckten Vorderseitenbusbars keine Erhöhung zeigen. Die Kontaktwiderstände von Klebstoff A1 degradieren darüber hinaus auf den siebgedruckten Rückseitenbusbars. Es wird deswegen vermutet, dass das Vorhandensein von Aluminium eine tragende Rolle in der Degradation der elektrischen Eigenschaften spielt. Zu vergegenwärtigen ist, dass Aluminium auch in manchen Rückseitenbusbarpasten vorhanden ist.

Es wird vermutet, dass die galvanisch beschleunigte Oxidation des Aluminiums die Ursache für die Erhöhung der Kontaktwiderstände ist. Die Frage besteht, wie das Aluminium, das mit Silber bedeckt ist, zur Klebstoffgrenzfläche gelangen kann, um dort zu oxidieren. Hierbei kommt der durch Kumm et al. untersuchte Faktor der Al-Diffusion durch die Silberschicht ins Spiel, der bei 85 °C für 1000 Stunden bereits stattfinden kann. Aluminium diffundiert zur Grenzschicht des Klebstoffs und in den Klebstoff [32]. Anschließend findet galvanische Korrosion des Aluminiums statt und führt zur Erhöhung des Kontaktwiderstandes. Effektive Maßnahmen zur Stabilisierung des Kontaktwiderstandes wären einerseits die Kontaktstellen vor Wassereintrag zu schützen durch Veränderungen im Modulaufbau und zweitens durch Zugabe einer Opferanode in die Metallisierung, die statt des Aluminiums oxidieren würde.

Neben den Ergebnissen zum DH-1000-Test sind die Resultate aus dem TC 200 beachtenswert. Die Erhöhung des Kontaktwiderstandes tritt bei beiden Klebstoffen auf und betrifft vor allem einzelne Proben (Nicht alle Proben zeigen einen systematischen Anstieg des Kontaktwiderstandes) und dabei einzelne Kontakte der TLM-Strukturen. Diese Beobachtung lässt einen Ausfall der Verbindung aufgrund von Ermüdung vermuten. Es wird zu einem späteren Zeitpunkt Aufgabe sein, diese Vermutung durch fortgesetzte Tests und begleitende mikroskopische Analysen entweder zu bestätigen oder zu widerlegen.

### *Schlussfolgerung*

Die Prozessentwicklung mittels einer semiautomatischen Lötstation zur Herstellung von Niedertemperaturlöt- und Klebeverbindungen auf Al/Ti/Ag- sowie Al/Ag-Metallisierung hat zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Verbindungseigenschaften geführt. Für die beiden in Frage kommenden Bismuth-haltigen Lote und zwei Klebstoffe konnte eine Schälkraft über 1 N/mm demonstriert werden. Die initialen Kontaktwiderstände dieser Verbindungen haben nahezu gleiche Werte wie SnPbAg-gelötete Verbindungen. Daraus folgt, dass Meilenstein MS 3.7.1 „Arbeitsversion der neuartigen Verbindungstechnologie für Heterojunction-Solarzellen vorhanden“ als abgeschlossen betrachtet werden kann.

Die beschleunigten Alterungstests haben ergeben, dass die Klebungen auf Al/Ag zu einer intolerablen Erhöhung des Kontaktwiderstandes im DH-1000-Test führen. Dabei wird vermutet, dass Aluminium durch die Silberschicht in die Klebung diffundiert und galvanische Korrosion des Aluminiums für die Erhöhung des Kontaktwiderstandes verantwortlich ist. Weiterhin wird vermutet, dass Veränderungen im Modulaufbau (wasserdichtes Modul) eine technologische Lösung für dieses Problem sein könnten. Darüberhinaus wurde eine Degradation im TC-200-Test beobachtet, die mit Ermüdung der Klebungen in Zusammenhang stehen könnte.

### *Kontaktwiderstände gelöteter Verbindungen*

Anknüpfend an die elektrische Charakterisierung von leitfähigen Klebeverbindungen auf Al/Ag-metallisierten Wafer, die im vergangenen Projektbericht geschildert wurde, werden nun gleichgeartete Lötverbindungen mit den Niedertemperaturloten Sn60Bi40 und Sn51Bi47Ag2 auf Al/Ti/Ag-metallisierten Wafers charakterisiert.

Die Bestimmung der Kontaktwiderstände erfolgt über die „Transfer Length Method“ (TLM) [46] und über die Ermittlung des Contact-End-Resistance [47]. Eine TLM-Probe ist in Abbildung 110a dargestellt. Zur mechanischen Stabilisierung und für die spätere Alterung der Proben werden diese in einen Aufbau, bestehend aus einem Objektträger auf der Vorderseite, Bridgestone S88 EVA-Folien, dazwischen der kontaktierte Waferstreifen und weißem Isovolta 2442 TPT-Rückseitenfolie in 450 µm Dicke, einlaminiert. Der Laminationsprozess findet bei Temperaturen um 150 °C und 15 min Dauer statt.

Zunächst interessieren die Auswirkungen des Laminationsprozesses auf die elektrischen Eigenschaften der Niedertemperatur-Lötverbindungen, da davon auszugehen ist, dass bei Laminationstemperaturen von ca. 150 °C ein erneutes Aufschmelzen der Lote vorstättengeht, die ihre Schmelztemperatur bei 139 °C besitzen. Das Wieder-Aufschmelzen der Lötverbindungen ist anhand der Verdickungen der Lotschicht an den Verbindern in Abbildung 110a erkennbar.

Abbildung 110b zeigt die Kontaktwiderstände der Niedertemperatur-Lötverbindungen vor und nach dem Laminationsprozess. Bis auf einen Ausreißer innerhalb der Gruppierung des SnBiAg-Lotes ist eine Stabilität der Kontaktwiderstände vor und nach Lamination erkennbar. Es ist somit abzuleiten, dass Niedertemperatur-Lötverbindungen im Allgemeinen einen Laminationsprozess ohne elektrische Verluste tolerieren können.

Eine Übersicht der Kontaktwiderstände im einlamierten Zustand aufgeteilt nach Lötloten (einschließlich zum Vergleich ein bleihaltiges Standard-Lot Sn62Pb36Ag2) und Oberflächen-Gruppen ist in Abbildung 110c dargestellt. Man erkennt, dass alle Lote innerhalb einer Oberflächen-Gruppierung im Mittel ähnliche Kontaktwiderstände erreichen und dass diese unterhalb von  $0.5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  liegen, was in grober Näherung als Grenze für einen unkritischen Kontaktwiderstand anzusehen ist [45].

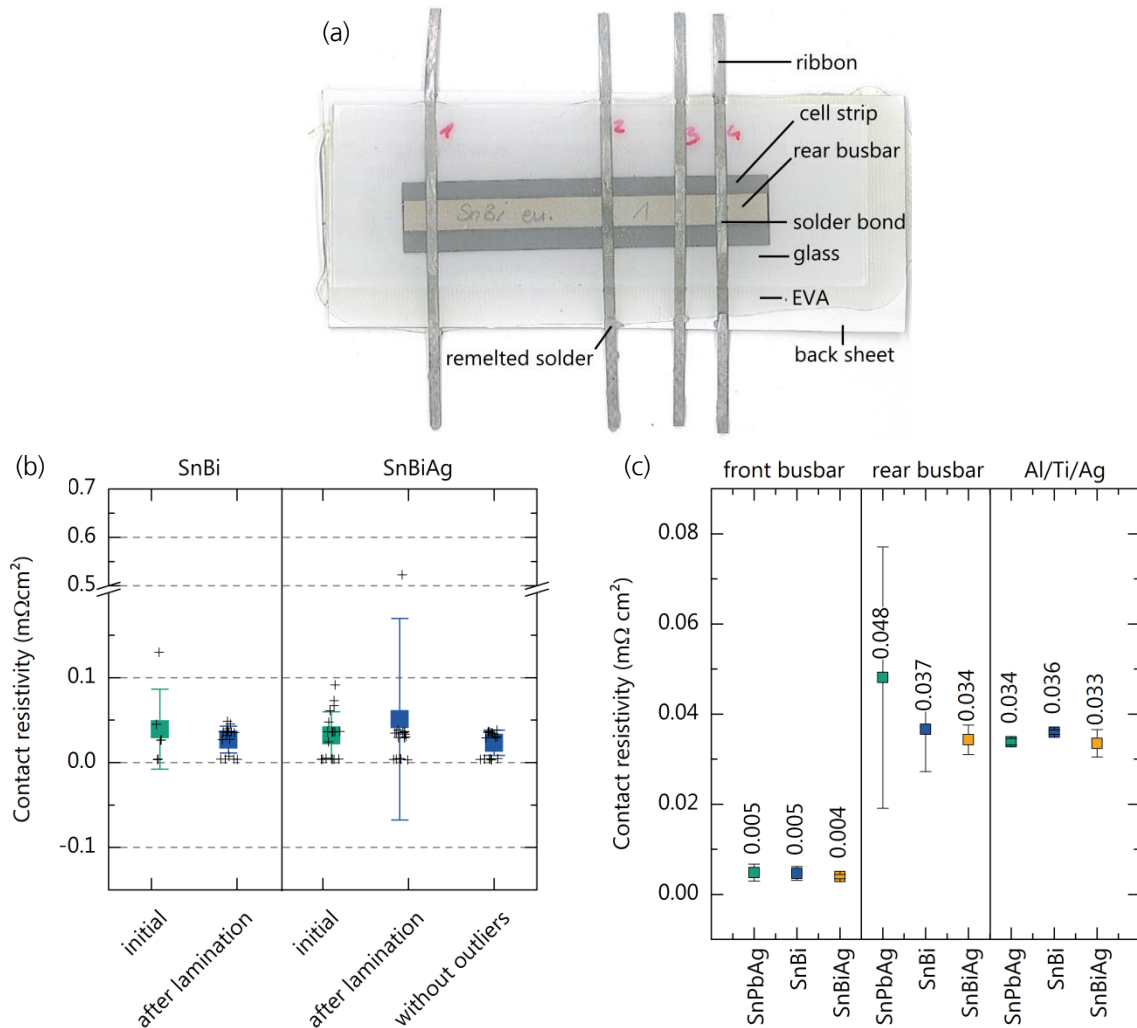


Abbildung 110 a) Einlamierte TLM-Probe zur Bestimmung der Kontaktwiderstände. Die Verbinder sind auf einen Zellstreifen mit Rückseitenbusbars gelötet. Der Laminationsprozess führt zum Wiederaufschmelzen des Lotes, erkennbar an Verbreiterungen der Lotschicht an den Verbindern. b) Kontaktwiderstände von Niedertemperatur-Lötverbindungen auf Al/Ti/Ag-Prekusoren vor und nach einem Laminationsprozess bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $15 \text{ min}$ . c) Kontaktwiderstände von allen getesteten Lötverbindungen auf den Oberflächen gefeuerter Vorderseiten- und Rückseiten-Busbar, sowie Al/Ti/Ag-metallisierte Wafer. Die TLM-Proben sind in Objektträger, EVA und Rückseitenfolie laminiert. Die Fehlerbalken entsprechen Standardabweichungen über den Messwerten.

### *Isotherme Alterung von gelöteten Verbindungen*

Die beschleunigte thermische Alterung von gelöteten Verbindungen stellt einen in Elektronik-Industrie üblichen Zuverlässigkeitstest dar [48]. Daran angelehnt werden gelötete Verbindungen auf Al/Ti/Ag-Metallisierung bei Temperaturen zwischen 85 °C und 130 °C und in den Zeitschritten 15 h, 85 h und 115 h in Stickstoff-Atmosphäre gealtert. Dazu werden metallographische Querschliffe nach dem Lötten hergestellt und diese Querschliff-Proben der Alterung zugeführt [49]. Dieses Vorgehen erlaubt die Konstanzhaltung der speziellen zu beobachtenden Kontaktstelle bei den jeweiligen Zeitschritten.

Zusätzlich werden nicht-eingebettete auf Al/Ti/Ag gelötete Verbindungen bei 100 °C für die oben genannten Zeitschritte thermisch gealtert und für jeden Zeitschritt jeweils drei 90° Schältests durchgeführt, um die Alterungsmechanismen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Haftkräfte besser bewerten zu können.

Abbildung 111a zeigt einen metallographischen Querschnitt einer SnBiAg-Lötstelle auf Al/Ti/Ag-metallisiertem Wafer im Zustand direkt nach dem Lötprozess. Man erkennt eine feinkörnige Lotmatrix aus Bismuth und Zinn-reichen Phasen. Der Silberanteil liegt in Form intermetallischer  $Ag_3Sn$ -Körner bevorzugt an der Kupferoberfläche vor. Die Kupferoberfläche wird zum Lot hin durch eine ca. 300 nm dicke  $Cu_6Sn_5$ -Phase begrenzt. Es wird vermutet, dass auch die 400 nm-dicke Silberschicht auf dem Titan nach dem Lötprozess nicht mehr in reiner Form, sondern als flächige  $Ag_3Sn$ -Phase vorliegt.

Abbildung 111b und c zeigen die sukzessive Alterung der Lötstelle bei 100 °C und nach den Zeitschritten 85 h, bzw. 155 h. Auffällig ist ein Wachstum der  $Cu_6Sn_5$ -Phase, die eine Dicke von ca. 1  $\mu m$ , bzw. 1.5  $\mu m$  erreicht. Üblicherweise wird eine ausgeprägte intermetallische Phase als Schwachstelle einer Lötverbindung angesehen [50]. Außerdem ist eine deutliche Vergrößerung der

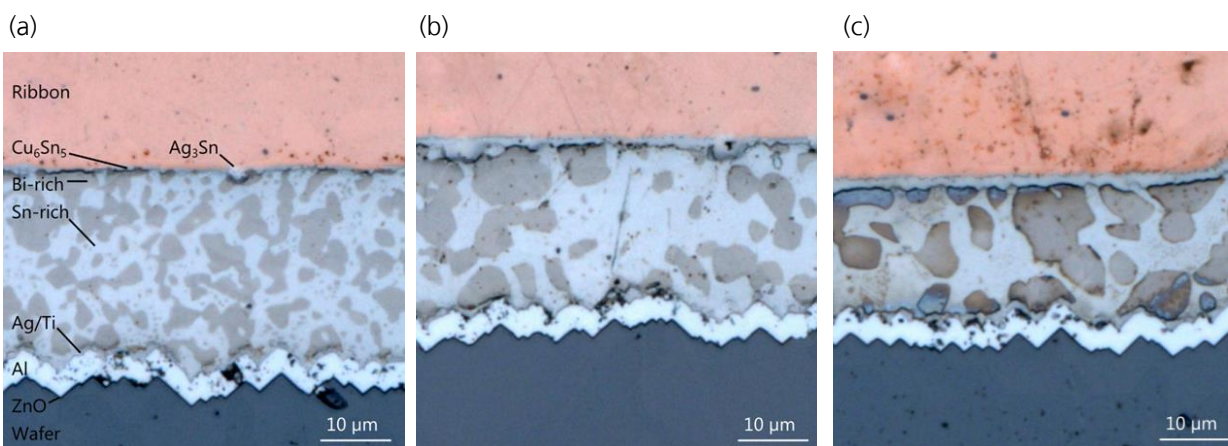


Abbildung 111 a) SnBiAg-Lötstelle auf Wafer mit Al/Ti/Ag-Metallisierung direkt nach dem Lötprozess. b) Lötstelle nach 85 h isothermer Alterung bei 115 °C. c) Lötstelle nach 155 h isothermer Alterung.

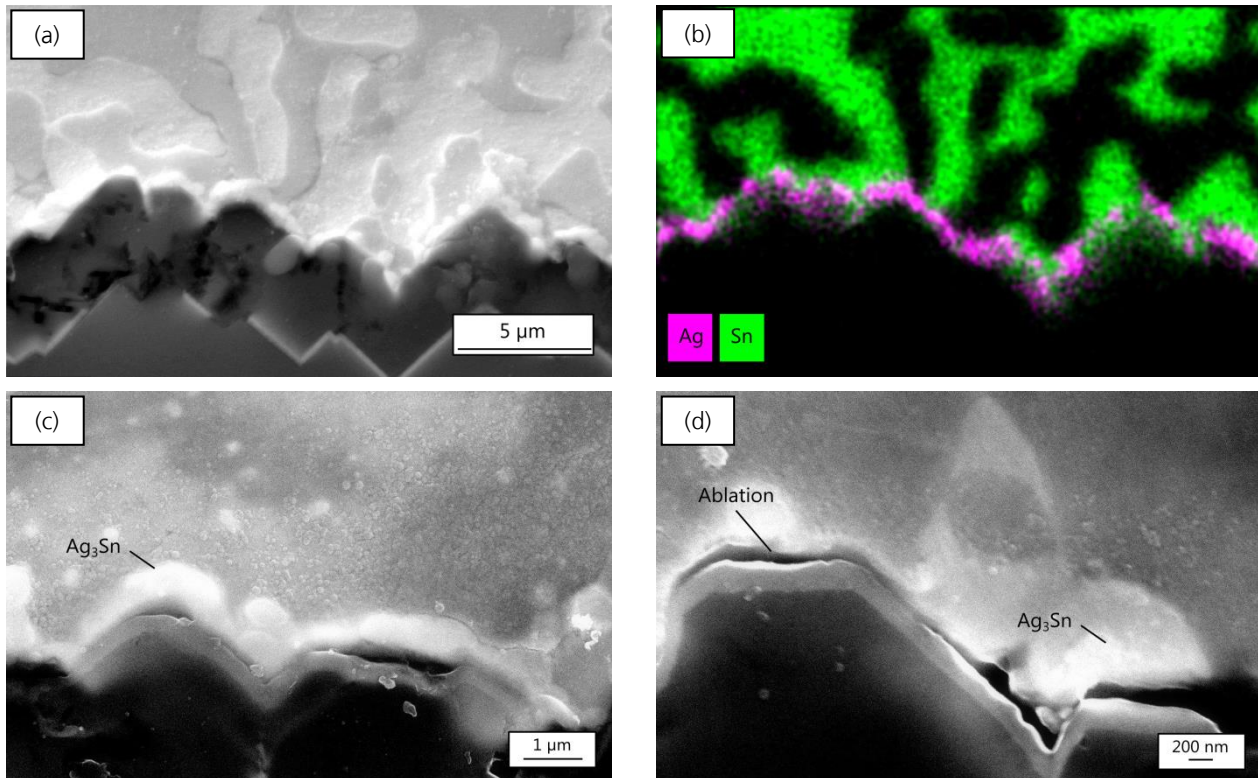


Abbildung 112 a) REM-Aufnahme einer bei 115 °C für 155 h isotherm gealterten SnBiAg-Lötstelle auf Al/Ti/Ag-Metallisierung. b) EDX-Mapping, nur Silber und Zinn, vom Ausschnitt in (a). c) Detailaufnahme der Grenzfläche von Lot zu Titan mit sich allmählich bildenden  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Sphäroiden. d) Vermutete Ablösung vom Titan, die durch die Sphäroidbildung verursacht wird.

Kornstruktur innerhalb der Lotmatrix zu beobachten.

Die Abbildung 112a zeigt eine REM-Aufnahme einer für 155 h bei 115 °C gealterten SnBiAg-Lötstelle auf Al/Ti/Ag-Metallisierung. Ein ergänzendes EDX-Mapping der Elemente Silber und Zinn in Abbildung 112b verdeutlicht eine Umformung der kompakten Silberschicht auf dem Titan in unterbrochene, sphäroide  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Phasen. In höherer Vergrößerung in Abbildung 112c und d ist die sphäroide Struktur der  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Phasen stärker verdeutlicht. Abbildung 112d zeigt zudem, dass diese Reifungsprozesse zu lokalen Ablösungen vom Titan führen können, ähnlich wie in Ref. [51] berichtet wird.

Ein Extremfall für die Schadhafte dieser Alterungs- und Reifungsprozesse ist in Abbildung 113 a – d dargestellt. Diese Querschliffe zeigen die schrittweise Ablösung einer SnBi-Lotmatrix von der Wafer-Metallisierung bei thermischer Alterung bei 130 °C. Schon nach 15 h ist eine Rissbildung zu erkennen, die sich im Fortgange der Alterung weiter vergrößert. Diese starke Ausprägung des Alterungsmechanismus wurde nur in einem Fall und nur für das SnBi-Lot beobachtet.

Zur Beurteilung der wahrgenommenen Veränderungen in der Fügestelle werden die Ergebnisse von 90°-Schältests von gealterten Niedertemperaturlot-Verbindungen (hier bei 100 °C) auf Al/Ti/Ag-



metallisierten Wafern in Abbildung 114 gezeigt. Man erkennt, im Gegensatz zu bleihaltigen Lötverbindungen auf gefeuerten Busbars, keine Reduktion der Schälkräfte [52]. Offensichtlich führt eine thermische Auslagerung bei moderaten 100 °C und Zeiten bis 155 h noch zu keiner Verschlechterung der Haftung auf der Al/Ti/Ag-Metallisierung.

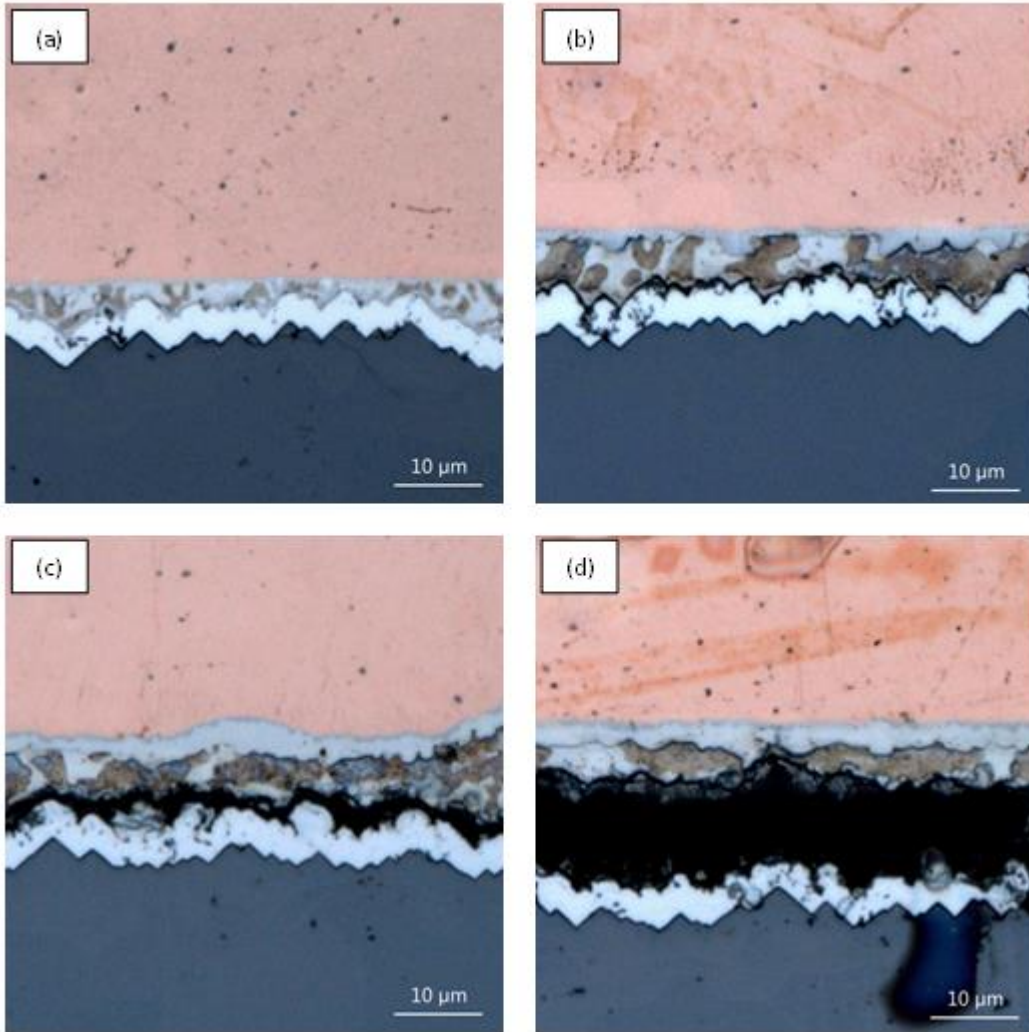


Abbildung 113 a – d) Sukzessive Alterung und Rissbildung an einer SnBi-Lötstelle auf Al/Ti/Ag-Metallisierung. Die Alterung

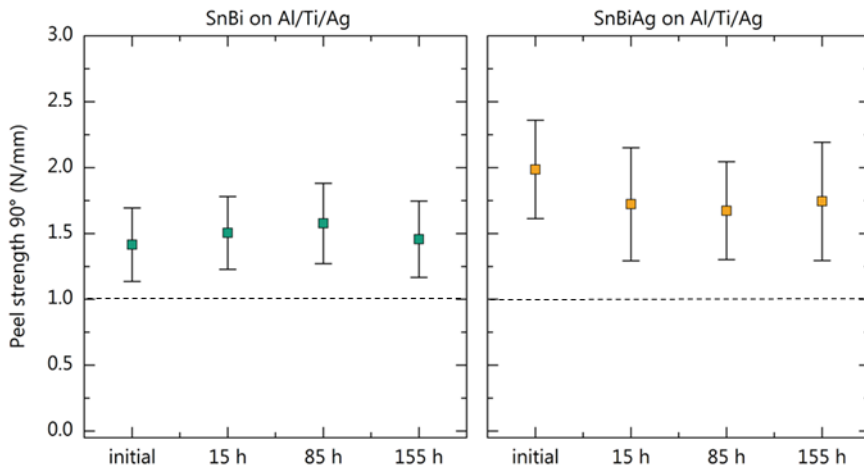


Abbildung 114 90°-Schälkräfte von SnBi- und SnBiAg-Lötstreifen direkt nach dem Löten und nach isothermer Alterung für verschiedene Zeitschritte bei 100 °C. Jeder Messpunkt ist ein Mittelwert über drei Abzüge. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung über alle Messwerte dar.

*Alterung der elektrischen Eigenschaften der gelöteten Kontakte bei Klimakammertests*

Die oben beschriebenen laminierten Kontaktwiderstandsproben werden einer Feuchte-Wärme-Alterung für 1000 h, sowie einer Thermischen-Zyklus-Alterung für 200 Durchläufe unterzogen gemäß [43]. Die Veränderungen der Kontaktwiderstände bei Feuchte-Wärme-Tests sind in Abbildung 115 a gezeigt. Man sieht, dass keine Veränderung der Kontaktwiderstände beim SnBi-Lot auf allen getesteten Oberflächen ersichtlich ist. Beim SnBiAg-Lot können auf Rückseiten-Busbars und Al/Ti/Ag-Metallisierung einzelne Proben mit deutlich erhöhten Kontaktwiderständen gemessen werden. Nach dem Test haben die betroffenen Proben Werte zwischen 0.13 und 0.21 mΩcm<sup>2</sup>. Diese Größe bleibt unter den als kritisch erachteten 0.5 mΩcm<sup>2</sup>.

Beim thermischen Zyklentest, dessen Ergebnisse in Abbildung 115 a gezeigt sind, ist eine Erhöhung der Kontaktwiderstände beim SnBi und SnBiAg-Lot auf Rückseiten-Busbars von 0.04 auf 0.06 mΩcm<sup>2</sup> zu beobachten. Obwohl diese Werte absolut gesehen als unkritisch einzuschätzen sind, scheinen derartige Niedertemperaturlote auf Rückseiten-Busbars problematisch zu sein. Für eine weiterführende Bewertung der Niedertemperatur-Lötverbindungen ist eine Fortsetzung der Klimakammertests abzuwarten.

### UV-Behandlung der Metallisierung

Es soll die Bestrahlung der Al/Ti/Ag-Oberfläche mit einem Excimer-UV-Strahler untersucht werden mit dem Ziel der Haftungsverbesserung von gelöteten (oder geklebten) Verbindungen [53]. Für diesen Zweck werden Wafer mit Metallisierung zwischen 10 s und 180 s in einem Abstand zum Strahler von 1 cm beleuchtet. Aufgrund der Wafergröße kann keine homogene Bestrahlung der Oberfläche erreicht werden. Anschließend werden an ausgewählten Stellen Verbinder mit SnPbAg-Lot aufgebracht und diese bei 90° geschält.

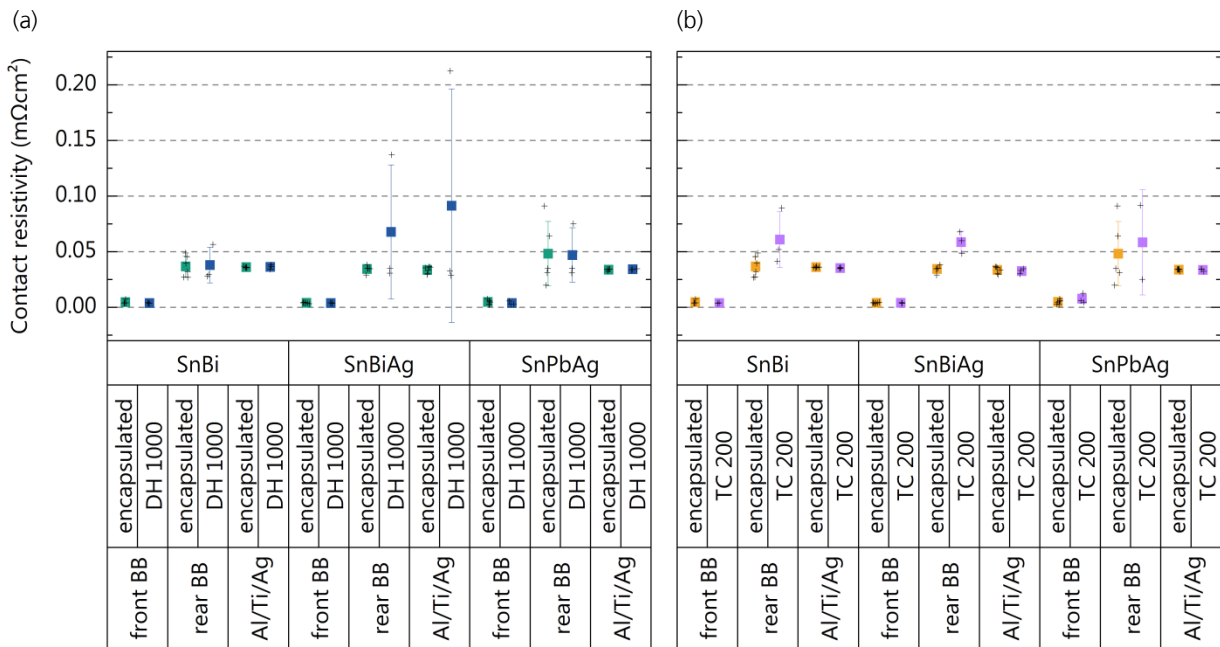


Abbildung 115 a) Kontaktwiderstände vor und nach Feuchte-Wärme-Test 1000 h für alle getesteten Lote und Oberflächen. b) Thermische Zyklen 200

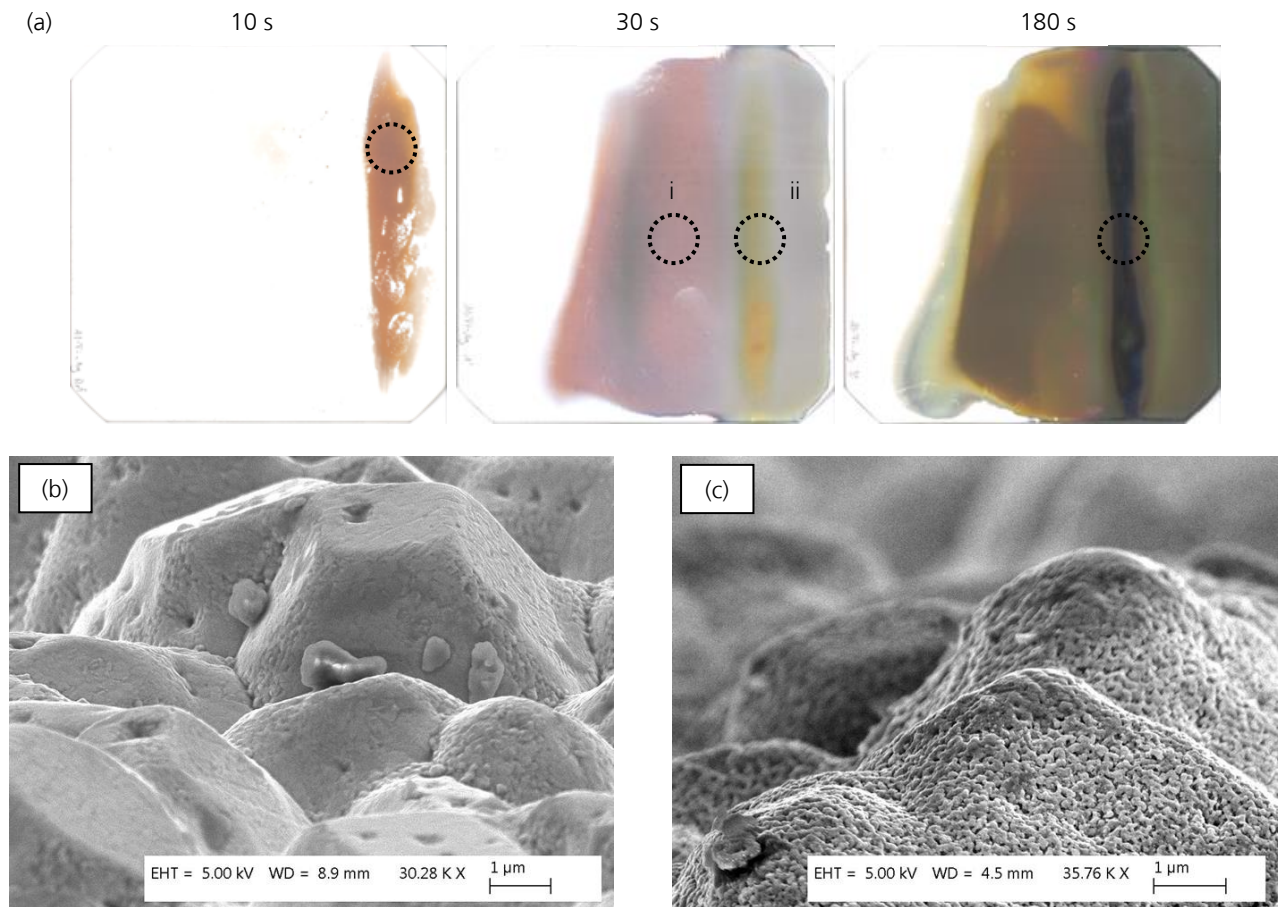


Abbildung 116 a) REM-Aufnahme der Waferoberfläche mit Al/Ti/Ag-Metallisierung vor der UV-Bestrahlung. b) Oberfläche nach 30s UV-Bestrahlungsdauer, vergleiche Stelle (i) oben.

Abbildung 116a zeigt die Waferoberflächen nach den verschiedenen UV-Behandlungsdauern. Zusätzlich sind die Stellen der Löttests mit Kreisen markiert. Man erkennt eine deutliche Verfärbung der Oberfläche bereits nach kurzen Behandlungsdauern von 10 s. Die Verfärbungen nehmen zu mit zunehmender Behandlungsdauer. Ergänzend sind REM-Aufnahmen der Al/Ti/Ag-Metallisierung vor und nach Bestrahlung in Abbildung 116b bzw. c gezeigt. Die kompakte Silberschicht verändert sich zu einer gefurchten Oberfläche mit Silberpartikeln körniger Struktur.

Die Veränderung der Haftkräfte bei verschiedener UV-Behandlungsdauer sind in Abbildung 117 dargestellt. Im Gegensatz zum erhofften Trend zeigt sich eine Reduktion der Haftkräfte mit steigender UV-Bestrahlung. Aus diesem Grund wird diese Idee zur Haftungsverbesserung bis auf weiteres verworfen.

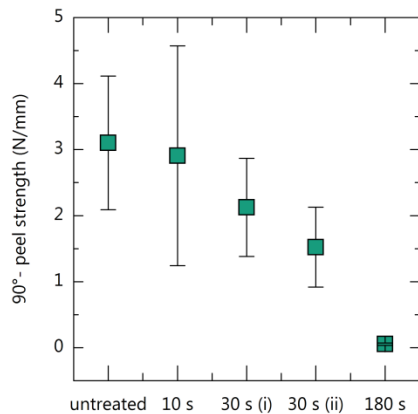


Abbildung 117 Schälkräfte von SnPbAg-Lötverbindungen auf Al/Ti/Ag-Metallisierung bei verschiedener Behandlungsdauer mit einem UV-Excimer-Strahler

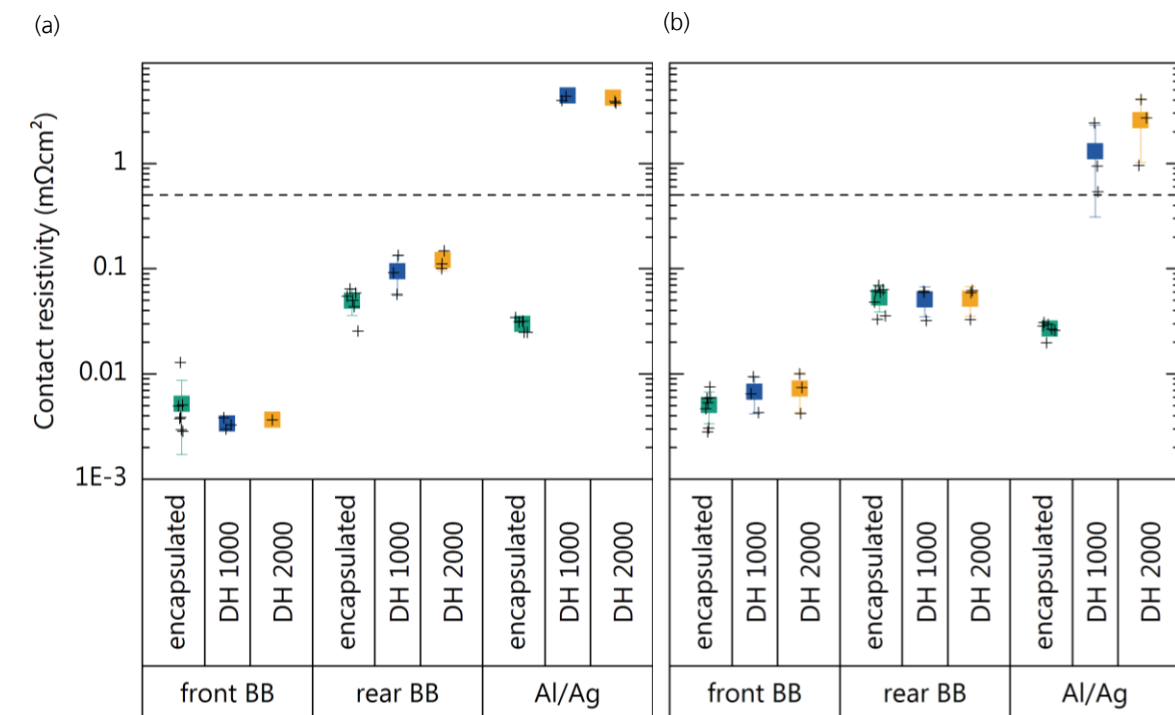


Abbildung 118 a) Veränderung der Kontaktwiderstände von laminierten TLM-Proben nach Feuchte-Wärme-Tests für Klebstoff

### Leitfähiges Kleben

Das leitfähige Kleben auf Al/Ag-Metallisierung wird hinsichtlich Langzeitstabilität der elektrischen Eigenschaften weiter untersucht. Die Klimakammertests werden zu Feuchte-Wärme 2000 h und 400 thermischen Zyklen verlängert. Die Veränderung der Kontaktwiderstände nach Feuchte-Wärme 2000 für die Klebstoff A1 und B1 sind in Abbildung 118 a und b gezeigt. Die Kontaktstellen auf

Al/Ag beider Klebstoffe haben bereits nach 1000 h stark erhöhte Kontaktwiderstände, die über dem Grenzwert von  $0.5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  liegen und damit unbrauchbar sind. Die Kontaktwiderstände auf Vorderseiten-Busbars bleiben indessen nach 2000 h stabil. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die spezielle Beschaffenheit und Alterung der Al/Ag-Metallisierung mit leitfähigen Klebstoffen für die Degradation verantwortlich ist. Im letzten Projektbericht wurde bereits spekuliert, dass Al-Diffusion durch die Ag-Schicht und anschließende galvanische Korrosion des Kontakts die Widerstandserhöhung verursacht. Es bleibt zu bemerken, dass Klebstoff A1 auch auf Rückseiten-Busbars in der Feuchte-Wärme-Prüfung zur elektrischen Degradation tendiert, wobei die gemessenen Kontaktwiderstände um  $0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  noch als unkritisch anzusehen sind.

Die Veränderungen der Kontaktwiderstände nach thermischen Zyklen ist in Abbildung 119 a für Klebstoff A1 und in Abbildung 119 b für Klebstoff B1 dargestellt. Man erkennt für beide Klebstoffe eine Suszeptibilität der Verbindung hinsichtlich thermisch induzierter Ermüdung. Bei Klebstoff A1 betrifft das vor allem die Al/Ag-Metallisierung und in einzelnen Fällen auch Vorderseiten-Busbars. Beim Klebstoff B2 erhöhen sich die Kontaktwiderstände bei Vorderseiten-, sowie bei Rückseiten-Busbars. Hier liegen die Werte nach 400 Zyklen jedoch unterhalb einer kritischen Größe.

Um ein besseres Verständnis dafür zu erhalten, ob das Eindringen von Feuchtigkeit in die eingebetteten TLM-Proben für die Degradation der Widerstände von Bedeutung ist und ob durch Ausschluss von Feuchtigkeit eine Stabilisierung des Kontaktwiderstands erreicht werden kann, werden zwei  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  Glas-Glas-Laminare gemäß Abbildung 119 hergestellt. Die Glas-Glas-Laminare (jeweils verschiedene Klebstoffe) beinhalten zwei eingebettete TLM-Proben in der Nähe des Randes, der mit Feuchtigkeit während des Tests in Berührung kommt, und zwei TLM-Proben im

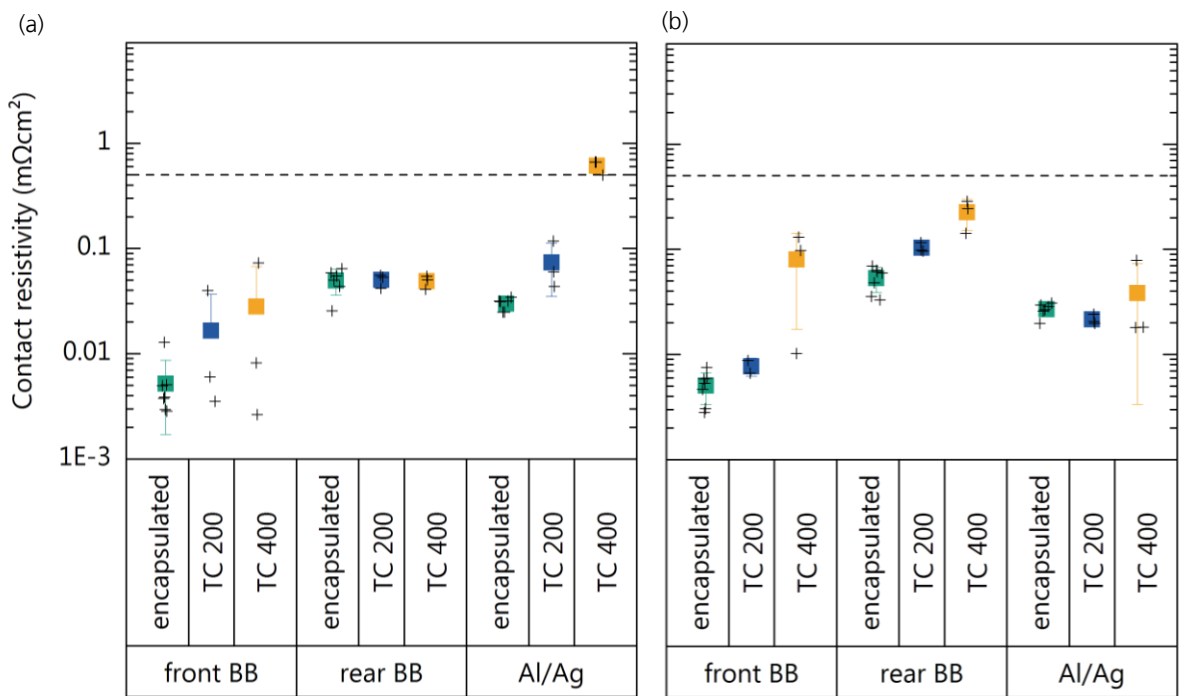


Abbildung 119 a) Veränderung der Kontaktwiderstände von laminierten TLM-Proben nach thermischen Zyklen für Klebstoff A1.

Zentrum, wo Einfluss von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden kann. Diese Proben werden der Feuchte-Wärme-Prüfung für 1000 h ausgesetzt. Es zeigt sich, dass alle TLM-Proben in gleichem Ausmaß erhöhte Kontaktwiderstände zwischen 1 – 10 mΩcm<sup>2</sup> nach dem Test besitzen. Daraus schlussfolgern wir, dass der Ausschluss von Wasser den Kontaktwiderstand nicht stabilisiert und dass galvanische Korrosion nicht die Ursache für die Degradation ist, sondern einfache Korrosion. Es wird auf einen ähnlichen Effekt, der in Ref. [54] beschrieben ist, verwiesen.

Aufgrund dieser Untersuchungen kommen wir zu dem Schluss, dass die Al/Ag-Metallisierung keine ausreichende elektrische Stabilität für die Verwendung von leitfähigen Kleben gewährleistet. Es müssen andersartige Metallisierungen in Erwägung gezogen werden, damit leitfähiges Kleben zuverlässig angewendet werden kann.

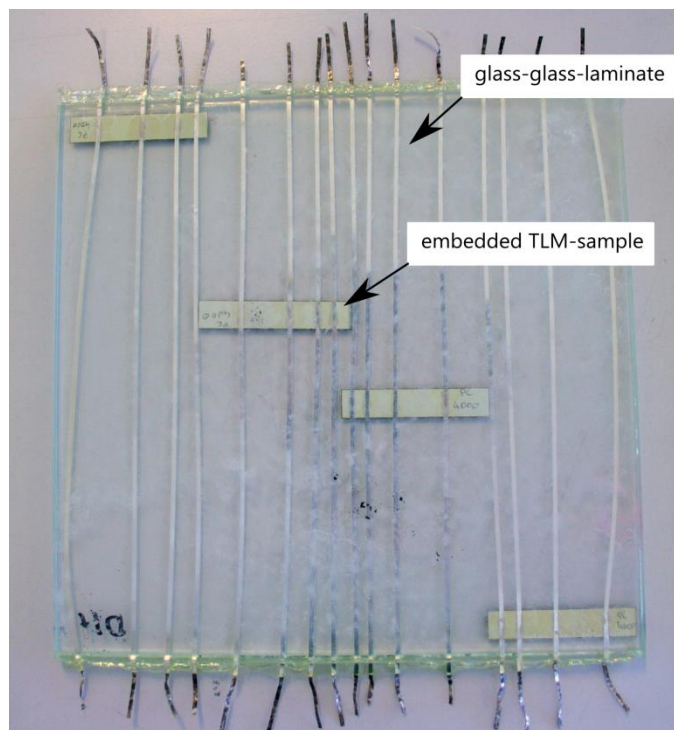


Abbildung 120 Glas-Glas-Laminat (20 x 20 cm) mit eingebetteten TLM-Proben. Die Luftfeuchtigkeit erreicht in der Feuchte-Wärme-Prüfung die TLM-Proben am Rand aber nicht die Proben, die in der Mitte positioniert sind.

Eine anschauliche Darstellung über den Stand der Qualifizierungen von verschiedenen Technologieansätzen für die Verschaltung von PVD-Al mit Capping-Schichten ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5 Zusammenfassung des Stands der Qualifizierung verschiedener Verbindungstechnologien und Metallisierungen.

Verbindungs-technologie	Zellmetallisierung	Material	Prozessierung	Haftkräfte (N/mm)	Kontaktwiderstände (mOhmcm <sup>2</sup> )	Isotherme Alterung	Thermische Zyklen 200	Feuchte-Wärme 1000 h	Status
Flachdrähte	Al/Ti/Ag 2 µm/150 nm/ 500 nm	Sn60Bi40	semiautomatischer Lötprozess mit Kontaktlötplattform  Heizplatte: 135 °C LötKolben: 190 °C Zeit: 1.2 s	bestanden 1.0 – 2.0	bestanden 0.03 – 0.05	bestanden gute Haftung	bestanden Rc < 0.5 mOhmcm <sup>2</sup>	bestanden Rc < 0.5 mOhmcm <sup>2</sup>	Verlängerung der Klimakammer notwendig  Verdacht auf Rissbildung bei thermischer Alterung
		Sn41Bi57Ag2		bestanden 1.5 – 2.5	bestanden 0.03 – 0.05	bestanden gute Haftung	bestanden Rc < 0.5 mOhmcm <sup>2</sup>	bestanden Rc < 0.5 mOhmcm <sup>2</sup>	Verlängerung der Klimakammer notwendig
	Al/Ag 2 µm/ 500 nm	ECA (zwei Typen)	Kontaktlötplattform Heizplatte: 160 °C LötKolben: 230 °C Zeit: 60 s	bestanden 0.5 – 1.0	bestanden 0.02 – 0.03	nicht getestet	bestanden Rc < 0.5 mOhmcm <sup>2</sup>	nicht bestanden Rc >> 0.5 mOhmcm <sup>2</sup>	Al/Ag ungeeignet für ECA aufgrund von Degradation bei langanhaltender Wärme
Runddraht- Verschaltung	Al/Ti/Ag wie oben mgl.	SnBiAg	noch keine Ergebnisse						
	Anpassung nötig	ECA							



Eine Variation der PVD-Metallisierungsschichtdicken wird auf Löt- und Klebbarkeit untersucht. Monokristalline Wafer sind am Fraunhofer ISE texturiert und beidseitig mit ZnO beschichtet worden. Sie wurden bei Singulus weiterprozessiert, indem Aluminium mit 1.7 µm Dicke per PVD als Rückseitenmetallisierung aufgedampft wurde. Um Löt- und Klebbarkeit der Metallisierung zu erreichen, wurde ein Stapel aus Titan zwischen 0 – 100 nm thermisch aufgedampft sowie eine Silberschicht mit Dicken zwischen 50 – 500 nm. Eine Übersicht über die Wafer-Gruppen der Schichtdickenvariation kann Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 6 Parameter der metallisierten Wafer zur Überprüfung der Lötbarkeit. Die Angabe „Dauer“ bezieht sich auf die Dauer des thermischen Verdampfungsprozesses in der PVD-Anlage. Die Angabe  $T_{max}$  ist die maximale Temperatur am Wafer beim PVD-Prozess. Aufgrund der zu entwickelnden Hetero-Strukturen im Projekt darf eine Temperatur von 200 °C nicht überschritten werden.

Gruppe	Al [nm]	Dauer [s]	Ti [nm]	Dauer [s]	Ag [nm]	Dauer [s]	$T_{max}$ [°C]	Anzahl
G1	1700	21	0	0	50	7	< 196	2
G2	1700	21	0	0	100	8	< 196	2
G3	1700	21	0	0	500	8	< 196	2
G4	1700	21	30	8	50	7	< 196	2
G5	1700	21	30	8	100	8	< 196	2
G6	1700	21	30	8	500	8	< 196	2
G7	1700	21	100	19	50	7	< 196	2
G8	1700	21	100	19	100	8	< 196	2
G9	1700	21	100	19	500	8	196	2

Mit Hilfe einer halbautomatischen Kontaktierungsplattform werden Löt- und Klebetests an diesen Schichtstapeln durchgeführt [55]. Dabei werden die im früheren Projektverlauf ermittelten Prozessparameter verwendet (Tabelle 7).

Tabelle 7 Eingesetzte Lotlegierungen und Lötparameter

Lot	Soll-Temperatur Heizplatte [°C]	Soll-Temperatur Lötstempel [°C]	Lötzeit [s]
Sn62Pb36Ag2	170	230	1.2
Sn43Bi57	135	190	1.2
Sn41Bi57Ag2	135	190	1.2

Zum Einsatz kommen im Bereich Löttechnologie das Niedertemperaturlot Sn41Bi57Ag2 und im Bereich des leitfähigen Klebens ein Epoxid-basierter, rein Silber-gefüllter (ca. 50 Gew.-%) Klebstoff („Klebstoff A1“), sowie ein Epoxid-basierter Kupfer-Silber-gefüllter Klebstoff (ca. 30-40

Gew.-% Ag und ca. 40-50 Gew.-% Cu) („Klebstoff B1“), die bereits aus den früheren Versuchen bekannt sind.

#### *Löt- und Klebbarkeit von PVD-Stapeln von Singulus*

Die von Singulus metallisierten Wafer zeigen untypische, großflächige grau bis graurötliche Verfärbungen auf der Metallisierung. Zum Teil sind auch Fingerabdrücke zu erkennen. Abbildung 121 zeigt Beispiele dieser Verfärbungen der aktuellen Wafer-Charge. Zum Vergleich ist die Oberfläche einer Metallisierung aus früheren Versuchen dargestellt, die aus texturiertem, monokristallinem Wafer, ZnO-Schicht, sowie thermisch verdampfter Al-Schicht und gesputterter Ti- und Ag-Schicht besteht. Die älteren Schichten sind vergleichsweise homogen und weiß. Es wird darauf hingewiesen, dass beide Wafer-Chargen unter gleichen Bedingungen am Fraunhofer ISE gelagert wurden (bei ca. 20 °C und Raumluft in einer verschlossenen Kunststoffverpackung), weswegen eine lagerungsbedingte Veränderung der Oberfläche als unwahrscheinlich erachtet wird. Ein technischer Unterschied zwischen früherer und aktueller Wafer-Charge besteht in der Abscheidung der Ti- und Ag-Schichten, die ehemals am ISE per Sputtering und im aktuellen Fall mit PVD erfolgte.

Die Lötbarkeit wird zunächst auf einem Wafer der Gruppe G9 geprüft, der aufgrund von 100 nm Ti und 500 nm Silber die beste Lötbarkeit bieten sollte. Es zeigt sich, dass die mit Sn41Bi57Ag2 beschichteten

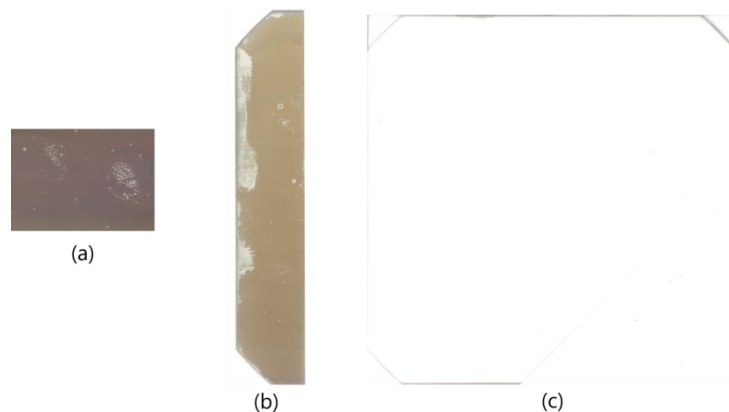


Abbildung 121 Ausschnitte von Oberflächen der metallisierten Wafer. (a) Ausschnitt von Wafer G5. (b) Ausschnitt von Wafer G9. (c) Ausschnitt von einem in 2015 hergestellten Wafer zu Vergleichszwecken.



Abbildung 122 Wafer G9 nach Löt- und Klebeversuchen. (a) Klebstoffreste von Kleber B1 nach dem Schältest. (b) Grenzfläche nach dem Abriss des gelöteten Sn<sub>41</sub>Bi<sub>57</sub>Ag<sub>2</sub> Verbinders. Die dunkelgraue Schicht ist vermutlich Silizium. (c) Klebstoffreste von Kleber B1 nach dem Schältest. (d) Klebstoffreste von A1 nach dem Schältest. An den grünen Bereichen ist vermutlich das ZnO freigelegt.

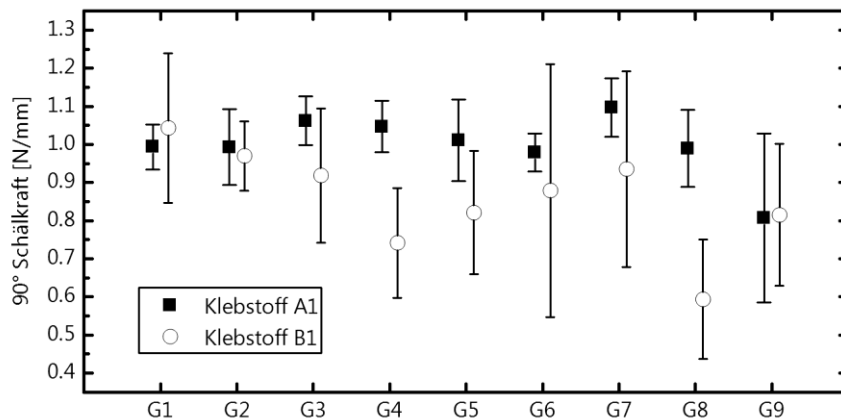


Abbildung 123 Schälkräfte von leitfähig geklebten Verbindungen auf PVD-Metallisierung.

Verbinder nicht auf der Metallisierung haften. Beim Lötprozess löst sich die Silbermetallisierung im flüssigen Lot. Die Haftung der Verbindung ist so gering, dass keine Schältests möglich sind. Die Grenzfläche, an der das Bändchen abgerissen ist, liegt zwischen Al mit Beimengungen von Ti und Ag.

Die dunkelgraue Oberfläche nach dem Abriss (Abbildung 122 b) wird mit EDX untersucht. Das Mapping von Al, Ag und Ti in diesem Bereich ist in Abbildung 124 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche nach dem Abriss im Wesentlichen Al und Ti enthält. Ag kann nur vereinzelt beobachtet werden.

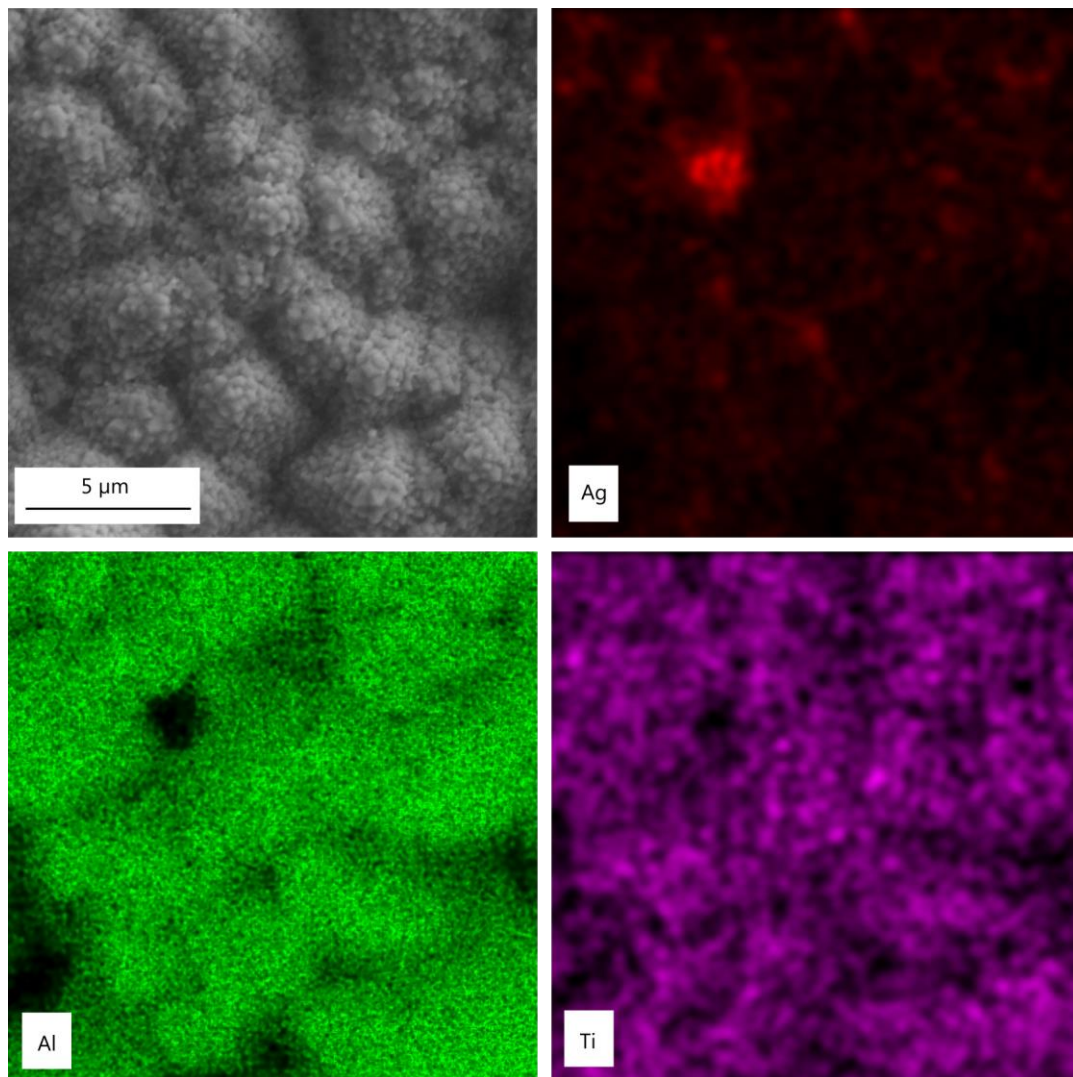


Abbildung 124 EDX-Mapping der Lötstelle auf Wafer G9 nach Schältest des Bändchens

Nach weiteren erfolglosen Kleinversuchen mit Variation der Lötparameter und Überprüfung weiterer Wafergruppen wird die Lötbarkeit der Schichten als unzureichend bewertet. Eine Analyse der Querschnitte der Wafer gibt Aufschluss über die Ursachen der geringen Lötbarkeit (siehe Abschnitt „Charakterisierung der Wafer-Querschnitte“).

Darüber hinaus werden zwei leitfähige Klebstoffe, die bereits in früheren Studien innerhalb des Projektes zur Anwendung gekommen sind, auf mechanische Haftung auf den PVD-Schichten untersucht. Es werden Ag-ummantelte Cu-Verbinder (Cu-Kern: 1.5 mm x 0.2 mm, Ag-Beschichtung < 1 µm) mit der halbautomatischen Kontaktierungsplattform auf die Metallisierung geklebt. Die Verbinder werden vor der Klebung um 0.5 % maschinell gereckt. Die Aushärtetemperatur beträgt 180 °C und die Aushärtezeit ist zwei Minuten. Die Haftung wird anhand zweier Klebungen pro Wafergruppe mit einem 90°-Schältest überprüft.

Die gemessenen 90°-Schälkräfte sind in Abbildung 123 dargestellt. Wie zu erwarten ist, können keine systematischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Metallisierungsgruppen gefunden werden. Die Ursache dafür ist, dass bei jeder Gruppe die Ag-Schicht die Grenzschicht zur Klebung darstellt und dass die Adhäsion des Klebstoffs im Wesentlichen von den

Eigenschaften der obersten Schicht abhängt. Anders als beim Löten findet beim Kleben kein oder kaum Stoffaustausch zwischen Klebstoff und Oberfläche statt, sodass die Dicke der Ag-Schicht und die Dicke der darunter liegenden Ti-Schicht kaum Einfluss auf die Adhäsion des Klebstoffs haben. Die Haftung kann maßgeblich beeinflusst werden, sobald durch thermische Alterung Atome aus tieferliegenden Schichten an die Ag-Oberfläche diffundieren.

Abbildung 122 a zeigt die üblicherweise bei diesem Versuch gefundene Abreißgrenzfläche, welche sich innerhalb der Klebstoffschicht selbst befindet. Demnach kann von kohäsivem Versagen gesprochen werden. Die Haftung wird durch die nativen Materialeigenschaften des Klebstoffs bestimmt und hängt nicht von Fehlstellen an den Oberflächen ab.

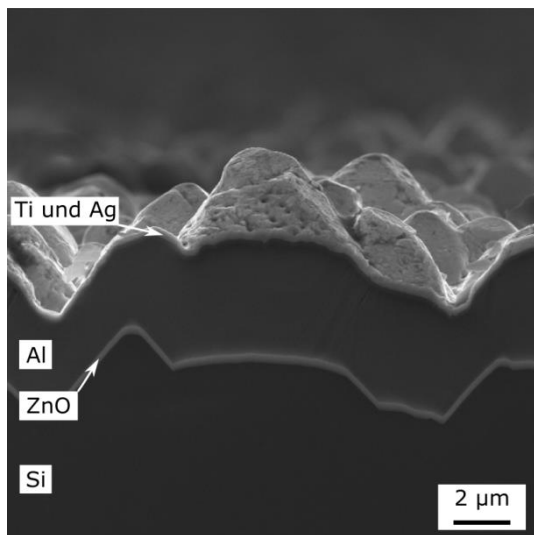
Eine Ausnahme ist das auf Wafer G9 festgestellte Fehlerbild nach dem Schältest der Klebung (Abbildung 122 c und d). In größeren Bereichen ist eine grünliche Oberfläche zu beobachten, die auf die Freilegung der ZnO-Schicht hindeutet. Dies bedeutet, dass partiell ein adhäsives Versagen zwischen PVD-Al und ZnO aufzutreten scheint. Ein adhäsives Versagen an dieser Grenzschicht konnte in früheren Versuchen bislang noch nicht festgestellt werden. Im Gegenteil wurde bei sowohl am Fraunhofer ISE als auch bei Singulus beschichteten Wafern eine sehr hohe Haftung zwischen Al und ZnO festgestellt [56]. Dieser Umstand und die sichtbaren Verfärbungen deuten darauf hin, dass die aktuelle Charge ungünstig prozessiert wurde und dass die einzelnen PVD-Schichten innerhalb der gesamten Metallisierung unzureichend haften.

#### *Charakterisierung der Wafer-Querschnitte*

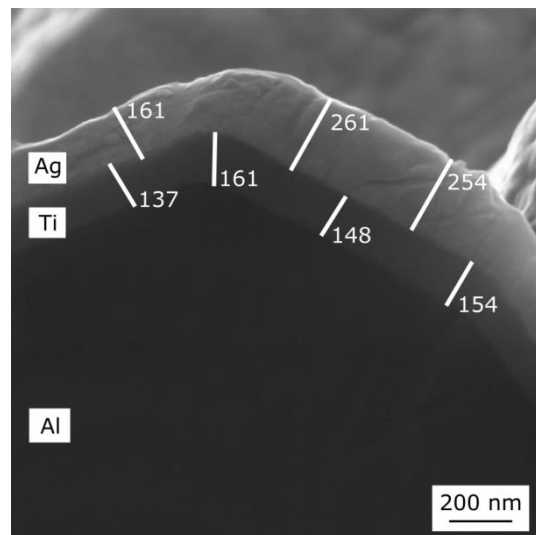
Zur Ursachenfindung der ungenügenden Lötbarkeit der PVD-Schichten werden Querschnitte an den Wafern, und als Referenz von metallisierten Wafern aus 2015, präpariert und mit REM sowie EDX analysiert.

Die monokristallinen Referenz-Wafer wurden am Fraunhofer ISE texturiert und mit ZnO beschichtet. Die weitere Metallisierung erfolgte auch am Fraunhofer ISE, die aus thermischem Aufdampfen von Al, sowie Sputtern von Ti und Ag bestand. Der Referenz-Wafer wurde der früheren Versuchscharge zur Evaluation der Lötbarkeit entnommen. Auf dieser Metallisierung wurden Haftkräfte von Lötverbindungen  $> 1 \text{ N/mm}$  demonstriert [55,57].

Abbildung 125 a und b zeigen REM-Aufnahmen der Querschnitte der sehr gut lötbaren, metallisierten Referenz-Wafer. Es ist ein weitestgehend homogener Metallisierungsstapel, bestehend aus kompakter  $2 \mu\text{m}$  dicker Al-Schicht, ca.  $150 \text{ nm}$  dicker, kompakter Ti-Schicht und ca.  $250 \text{ nm}$  Ag-Schicht, erkennbar.



(a)

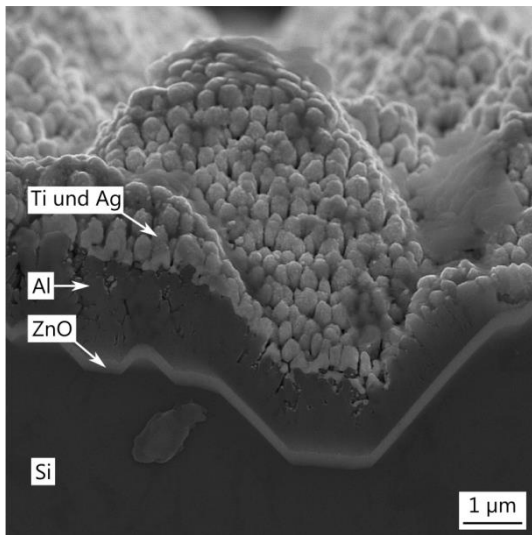


(b)

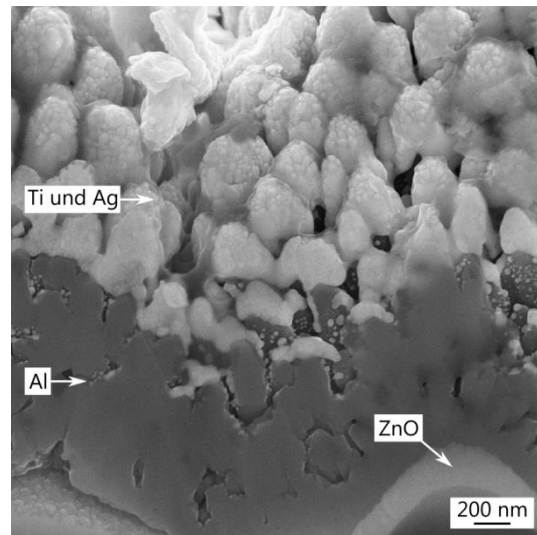
Abbildung 125 (a) REM-Aufnahme des Querschliffs der Metallisierung eines texturierten, monokristallinen Wafers. Der Wafer wurde 2015 am Fraunhofer ISE texturiert und mit ZnO beschichtet. Die Al-Schicht wurde ebenfalls am ISE thermisch aufgedampft. Die Ti- und Ag-Schicht wurde durch Sputtern am Fraunhofer ISE aufgebracht. (b) Detail-Aufnahme der oberen Metallisierungsschichten.

Ein Querschnitt aus der aktuellen Charge vom Wafer G9 ist in Abbildung 126 gezeigt. Im Gegensatz zum Referenz-Wafer sind die aktuellen PVD-Schichten durch starke Inhomogenitäten und Partikelförmigkeit charakterisiert. Die Al-Schicht zeigt Fehlstellen, zahlreiche Korngrenzen und Risse. Die Oberfläche ist uneben und scheint aus einzelnen Partikeln zu bestehen, die eine lose zusammenhängende Schicht bilden. Wir gehen davon aus, dass die Al-Schicht diese Partikelförmigkeit besitzt und die Ag-Schicht die herausstehenden Al-Partikel ummantelt. Es ist außerdem keine strukturelle Ti-Schicht erkennbar.

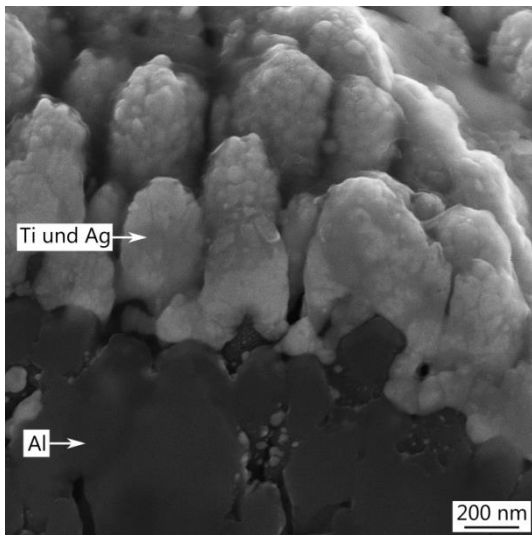
Ein EDX-Mapping dieses Querschnitts ist in Abbildung 127 gezeigt. Es bestätigt sich hierbei das Fehlen einer kompakten Ti-Schicht, wobei dies die Hauptursache der unzureichenden Haftung der Lötverbindung ist. Die Ti-Schicht hat die Funktion einer Haftvermittlung zwischen Ag und Al. Wenn die Ti-Schicht fehlt, ablatiert beim Lötprozess die Ag-Schicht vom Wafer und löst sich im flüssigen Lot auf und es kann keine Verbindung hergestellt werden.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 126 REM-Aufnahmen des Querschnitts von einem Wafer aus Gruppe G9.

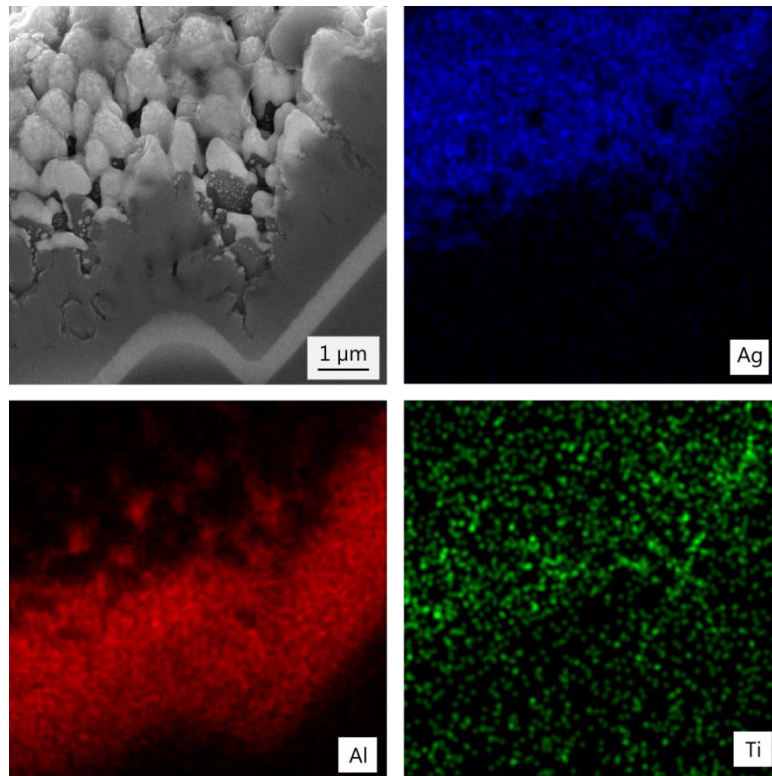


Abbildung 127 EDX-Mapping vom Querschnitt eines Wafers aus Gruppe G9.

### *Schlussfolgerungen*

Es wurde eine unzureichende Lötbarkeit an der aktuellen Metallisierungs-Charge festgestellt. REM- und EDX-Untersuchungen zeigen deutlich strukturelle Unterschiede zwischen Referenz-Wafer aus früheren Versuchen und aktueller Charge auf. Insbesondere ist die aktuelle Metallisierung durch zahlreiche Korngrenzen und Fehlstellen im Al geprägt, des Weiteren durch Körnigkeit und Partikelbildung auf der Oberfläche, die lose mit Silber ummantelt ist. Es ist keine durchgängige Ti-Schicht zu erkennen, weswegen die haftvermittelnde Funktion fehlt und keine Lötbarkeit gegeben ist.



## AP 4 Entwicklung Zellprozesse und Herstellung von Module

Im Rahmen des Projekts konnte kein vollständiger Zellprozess für SHJ Solarzellen entwickelt werden. Der Fokus der Arbeiten lag bei der Entwicklung der einzelnen hierfür erforderlichen Einzelprozessschritte sowie grundsätzlichen Untersuchungen zur Löt- und Klebeverschaltung.

### Analyse der Verlustmechanismen

Der Meilenstein 4.3.1 "Zell-Basis-Modell für Simulationsrechnungen liegt vor" konnte in vollem Umfang erfüllt werden. Als Simulationsumgebung für das numerische Modell dient das Programm Sentaurus Device von Synopsys<sup>9</sup>. Entscheidend für eine korrekte, physikalische Beschreibung der zu untersuchenden Strukturen ist die Implementierung von Quantenmechanischen Tunnelmechanismen. Hier kann auf umfangreiche Erfahrungen im Bereich der Simulation von HIT Solarzellen zurückgegriffen werden. Neu allerdings ist die Umsetzung von Tunneltransport durch ultradünne Tunneloxide. Der Tunnelstrom  $J_t$  kann mit der Tsu-Esaki-Formel<sup>10</sup> beschrieben werden

$$J_t = \frac{qm^*}{2\pi^2\hbar^3} \int T_t(E_x) N(E_x) dE_x$$

wobei  $T_t(E_x)$  die Tunnelwahrscheinlichkeit und  $N(E_x)$  die sogenannte „Supply function“ ist. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt hierbei von Parametern wie der Tunnelmasse, der Bandbarrieren der Tunneloxidschicht sowie der Oxiddicke ab. Die Supply function beschreibt die Verfügbarkeit von Ladungsträgern für den Tunnelprozess. Die entscheidenden Einflussfaktoren sind daher die Bandverbiegungen an den Grenzflächen des Tunneloxides, die wiederum durch die verwendeten Materialien und deren Dotierung bzw. Work function (WF) abhängen.

Die aufgezählten Parameter und Einflussfaktoren wurden mit dem entwickelten Modell ausführlich für Solarzellen mit Tunneloxid-basierten, selektiven Kontakten untersucht. Hier wurde ein ganzflächig passivierter Rückseitenkontakt, bestehend aus einem ultradünnen Tunneloxid sowie einer dünnen Siliziumschicht (wahlweise amorph oder polykristallin) simuliert. Diese Untersuchungen wurden im IEEE Journal of Photovoltaics mit dem Titel „Numerical Simulation of Carrier-Selective Electron Contacts Featuring Tunnel Oxides“ zur Publikation eingereicht und zur Veröffentlichung akzeptiert. Die Einflüsse verschiedener Faktoren auf den Tunnelstrom und damit auf den Füllfaktor  $FF$  sind in Abbildung 128 dargestellt.

---

<sup>9</sup> Synopsys. (2013). Synopsys TCAD, release H-2013.03. Available: <http://www.synopsys.com>

<sup>10</sup> R. Tsu and L. Esaki, "Tunneling in a finite superlattice," Applied Physics Letters, 1973, 22, 562-564.

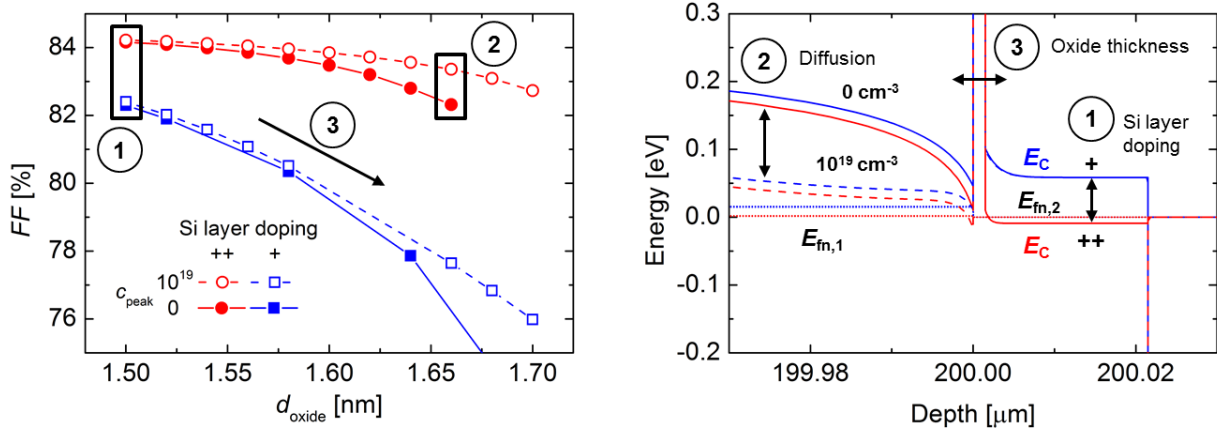


Abbildung 128 Abhängigkeit des  $FF$  von verschiedenen Faktoren (links), wie der Dotierung der dünnen Siliziumschicht (1), einer möglichen Ein-Diffusion ins Basismaterial (2) sowie der Oxiddicke (3). Im rechten Graphen sind die zugehörigen Bandstrukturen bzw. die Leitungsbandkanten für die verschiedenen Variationen aufgetragen.

Das entwickelte Modell ist sowohl in der Lage reale Zellen, wie z.B. die am Fraunhofer ISE entwickelte TOPCon Zelle zu beschreiben als auch physikalische Effekte und Trends qualitativ abzubilden. Für eine auch quantitativ korrekte Modellierung ist eine genaue Kenntnis der zugrundeliegenden Größen, wie der Oxiddicke und der Tunnelmassen nötig. Gerade aber die Tunnelmassen sind experimentell nicht einfach zugänglich.

Abbildung 129 dient zur Veranschaulichung des Einflusses der Tunnelmasse  $m_t$  auf den Tunneltransport.

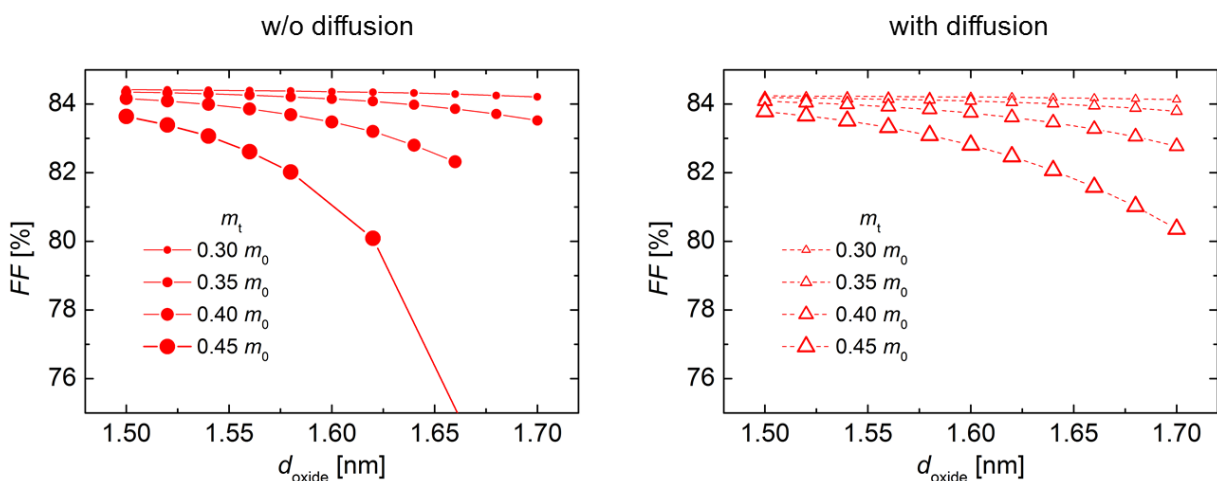


Abbildung 129 Einfluss der Tunnelmasse  $m_t$  auf den  $FF$ . Die Simulation wurde ohne (links) und mit (rechts) zusätzliche Diffusion im Basismaterial durchgeführt.

Die Tunnelmasse wurde über einen Bereich gängiger Literaturwerte für  $\text{SiO}_x$  Schichten variiert. Um die Wechselwirkung mit anderen Einflussfaktoren zu demonstrieren, wurde die Simulation mit ohne zusätzliche Diffusion im Basismaterial durchgeführt. Das für den Meilenstein 4.3.1 gesetzte Ziel, die Erstellung eines Basis-Modells für Simulationsrechnungen ist somit erfolgreich abgeschlossen. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung und Verifizierung der exakten Eingangsparameter für die Zellstrukturen des Projekts werden benötigt und sind in Arbeit.

## AP 5 Technologiekomponenten und Anlagenkonzept

### Erforderliche Technologiekomponenten

*Umzug, Aufbau und Wiederinbetriebnahme der LINEA-Nasschemieanlage, Einbau des Ozon-Generators*

Die LINEA-Anlage wurde im PVTEC-Labor abgebaut und an den Standort PVTEC-Select umgezogen. Dort wurde die Anlage wieder an die Medien und Infrastruktur angeschlossen. Nach der Behebung von kleinen Fehlern, die eine Wiederinbetriebnahme für eine kurze Zeit verhinderten (Festplatten des Steuerrechners wurden beschädigt und müssen ersetzt werden) ist der Einbau des Ozon-Generators erfolgt und hat in Zusammenarbeit mit MKS die erste Inbetriebnahme stattgefunden.



Abbildung 130 LINEA Nasschemieanlage mit Ozongenerator im neuen PVTEC-Select-Labor.

Des Weiteren wurde bei Bauteilen unter dem HF/HNO<sub>3</sub> Becken sowie am Rand des HF/HCl (zukünftig O<sub>3</sub>)-Beckens Korrosionspuren beobachtet. Eine Mängelliste/Punktliste wurde erstellt. Singulus Stangl wurde bzgl. der Sachverhalte informiert und ein zeitnaher Termin zur Behebung der Mängel und anschließender IBN vereinbart.

Als nächster Schritt erfolgte der Umzug und Anschluss des Kühlers für die LINEA. Abwasser wurde angeschlossen. Chemikalienleitungen sind vorhanden, der Anschluss hat nach erfolgreicher IBN mit Wasser stattgefunden.

Ozongenerator ist von Seiten des ISE für IBN bereit (Kühlung, Prozessgase etc. wurden angeschlossen). IBN noch nicht möglich, da noch Mängel am HF/HCl (zukünftig O<sub>3</sub>)-Becken vorhanden sind.

Basierend auf die Ergebnisse der ersten Experimente wurden einige bauliche Veränderungen zum einen zur Verbesserung der Prozesshomogenität (neues Flutregister mit Schlitzen sowie Austausch des Verteilerrohrs) und zum anderen zur Realisierbarkeit einer Prozessfolge mit finalem HF-Dip (Umbau 1. Teil des letzten Spülers (BDO 65 zu HF-Spray mit einer Sprühleiste oben und zwei Sprühleisten unten) vorgenommen. Des Weiteren wurde eine Lösung gefunden um Verschleppungen aus dem HF-Spray ins  $O_3$  + HF + HCl Prozessbecken zu minimieren und das Transportsystem im Trocknerbereich anders gestaltet um die durch die Gummibänder resultierenden Streifenstrukturen (Materialabrieb verursacht Oberflächendefekte) zu reduzieren.

### **Singular**

Die Lieferung und Inbetriebnahme der SINGULAR Anlage hat sich u.a. aus Sicherheitsgründen sehr stark verzögert. Die geplanten Experimente konnten somit erst im letzten Projektjahr durchgeführt werden. Der Umfang der geplanten Arbeiten musste leider stark reduziert werden und der Fokus wurde auf die Entwicklung eines Basisprozesses für das Schichtsystem von SHJ Solarzellen gelegt. Details zum Status der Anlage wurden in den Halbjahresberichten dokumentiert.

## Technische Teilziele (Meilensteine)

Meilenstein	Beschreibung	Zeitpunkt (PM) lt. Antrag	Termin lt. Antrag bei Projektstart am 01.05.14	Stand Ende des Projekts
MS 2.1	Implementierung der Basis- in Prozessdaten Kostenkalkulationssoftware abgeschlossen.	15	31.07.2015	erreicht
MS 2.2	Ermittlung der wesentlichen Kostentreiber im Zell-, Modul-, Fertigungskonzept	27	31.07.2016	erreicht
MS 2.3	Kostenmodell des finalen Prozessansatzes	36	30.04.2017	erreicht
MS 3.1.1	Für Heterojunction-Solarzellen geeignete nasschemische Textur- und Reinigungsprozesse	15	31.07.2015	erreicht
MS 3.1.2	Optimierter für Heterojunction geeignete nasschemische Textur- und Reinigungsprozesse	24	30.04.2016	erreicht
	MKS 1: Stabiler Prozess mit gelöstem Ozon in der Inline-Anlage (mit SINGULUS Stangl)	neu	neu	erreicht
	MKS 2: Abschluß der Tests mit gasförmigem Ozon (trocken), a) Reinigung, b) Oxidation mit VUV-Strahlern -	neu	neu	Wurde aufgrund der schwierigen Realisierbarkeit mit ausreichenden Sicherheitsbedingungen nicht durchgeführt
	MKS 3: Entwicklung einer geeigneten Reinigungssequenz für Heterostrukturen (Ozon im Bad)	neu	neu	erreicht
	MKS 4: Konditionierung der Oberflächen	neu	neu	erreicht
	MKS 5: Erzeugung eines dünnen Tunneloxids	neu	neu	erreicht
	Heraeus 1: Durchführung von Bestrahlungsversuchen mit VUV- und UV-C-Strahlern zum Reinigen und zur Erzeugung von Tunneloxiden.	neu	neu	erreicht
	Heraeus 2: Test der Bestrahlungsprozesse an Zellen	neu	neu	Erreicht, jedoch nur mit VUV Eximerstrahler, da UV-C Strahler vor

				Experiment auf Zellebene an Heraeus retourniert werden musste und im Anschluss nicht mehr Verfügbar war
	Heraeus 3: Weitere Zurverfügungstellung eines ozonerzeugenden Niederdruckstrahlermoduls sowie eines VUV-Excimersystems, die aus dem ecoclean-Projekt leihweise am Fraunhofer ISE stehen.	neu	neu	erreicht
	Heraeus 4: Bereitstellung zwei nicht-ozongenerierender UV-Lampen im Austausch zu der ozonerzeugenden Variante, die für Kombinationsversuche mit extern zugeführtem Ozon eingesetzt werden sollen.	neu	neu	UV-Lampen wurden zur Verfügung gestellt, Tests in Kombination mit extern zugeführtem Ozon jedoch aus Sicherheitsgründen nicht sofort durchgeführt. Als Durchführung geplant, System durch PVTEC Brand verloren
MS 3.2.1	Auswahl der 2 vielversprechendsten Materialtypen zur Oberflächenpassivierung	18	31.10.2015	Teilweise erreicht, bisher nur Test eines Materials durchgeführt aus zeitlichen Gründen
MS 3.2.2	Fokussierung auf 1 Materialtyp zur Oberflächenpassivierung	24	30.04.2016	Erreicht, Fokussierung auf klassische a-Si:H Schichten
MS 3.3.1	Dotiertes Schichtsystem mit geringerer parasitärer Absorption im Vergleich zu Referenzprozess (a-Si:H) und vergleichbaren elektrischen Eigenschaften	18	31.10.2015	Wurde teilweise erreicht, für p-a-Si:H konnte keine ausreichende Dotierung der Schicht bis zum Projektende erzielt werden
MS 3.3.2	Fokussierung auf 1 Materialtyp für dotiertes Schichtsystem, unterschiedliche Materialtypen für Zellvorder- und Rückseite möglich.	24	30.04.2016	Wurde teilweise erreicht, siehe MS 3.3.1
MS 3.4.1	Vergleichbare elektrische und optische Eigenschaften der entwickelten TCO-Schicht im Vergleich zu gesputterten ITO- oder AZO-Schichten.	24	30.04.2016	Wurde nicht erreicht, TCO Prozess konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr im Projekt realisiert werden
MS 3.4.2	Auf dotierte Schicht und Metallisierung optimierte TCO-Schichten	30	31.10.2016	Wurde nicht erreicht, siehe MS 3.4.2
MS	Machbarkeit der Schichteigenschaften	9	31.01.2015	Nach Vorversuchen

3.5.1	für vollflächige Metallisierung auf Si-Substraten und TCO-terminierten Zellprecursoren, Prinzip der Schattenmasken getestet.			Machbarkeit fraglich und nicht weiterverfolgt
MS 3.5.2	Metallfingerbreiten <100µm werden aufgedampft. Haftung und Kontaktwiderstände begrenzen nicht wesentlich die Zellperformance.	18	31.10.2015	Nach Vorversuchen Machbarkeit fraglich und nicht weiterverfolgt
MS 3.5.3	Haftung, Kontaktwiderstände aufgedampfter Metallfinger begrenzen nicht wesentlich die Zellperformance.	24	30.04.2016	Nach Vorversuchen Machbarkeit fraglich und nicht weiterverfolgt
MS 3.6.1	Festlegung der spezifischen Analyseverfahren und Teststrukturen zur Charakterisierung der einzelnen Schichten	9	31.01.2015	erreicht
MS 3.7.1	Arbeitsversion der neuartigen Verbindungstechnologie für Heterojunction-Solarzellen vorhanden.	12	30.04.2015	erreicht
MS 3.7.2	Entscheidung, ob Löt- oder Klebetechnik im weiteren Verlauf des Projekts Verwendung findet.	24	30.04.2016	erreicht
	Teamtechnik 1: Erstellung eines Anforderungsprofils für klebbare Zelloberflächen von Heterojunction-Zellen gemeinsam mit Fraunhofer ISE	neu	neu	erreicht
	Teamtechnik 2: Untersuchung der Prozessierbarkeit an fertigen Heterojunction-Zellen mit massenproduktionstauglichem Stringer	neu	neu	Konnte nicht erreicht werden, da keine fertigen SHJ Zellen im Rahmen des Projekts entstanden sind
MS 4.1.1	Heterosolarzelle mit Wirkungsgrad von 20%	30	31.10.2016	Nicht erreicht
MS 4.1.2	Heterosolarzelle mit Wirkungsgrad von 21%	33	31.01.2017	Nicht erreicht
MS 4.1.3	Heterosolarzelle mit Wirkungsgrad von 22%	36	30.04.2017	Nicht erreicht
MS 4.2.1	Zelle-zu-Modul-Verlust im Wirkungsgrad <1,5%	36	30.04.2017	Nicht erreicht
MS 4.3.1	Zell-Basis-Modell für Simulationsrechnungen liegt vor	9	31.01.2015	erreicht
MS 5.1.1	Technologiekomponenten zur Beschichtung, Reinigung und Verbindungstechnik sind alle prozessfähig	12	30.04.2015	Teilweise erreicht

MS 5.1.3	Konzepte einer Anlage zur alkalischen Inline-Textur Konzept und zur zusätzlichen Biasankopplung erstellt	21	30.01.2016	erreicht
	a) Alkalische Inline-Textur			Wurde nicht weiterverfolgt
	b) Biasankopplung			Wurde nicht weiterverfolgt
MS 5.1.4	Wartungs- und Reinigungskonzepte für alle Anlagenbestandteile	24	30.04.2016	Teilweise erreicht
MS 5.2.1	Durchgehendes Fertigungskonzept Wafer → Modul mit Stromgestehungskosten <10 €/ct/kWh	36	30.04.2017	Konnte zeitlich nicht mehr realisiert werden, nicht erreicht
MS 5.2.2	Konzept zur industriellen Herstellung von kontaktierten Heterojunctionsolarzellen	32	31.12.2016	Konnte zeitlich nicht mehr realisiert werden, nicht erreicht
MS 5.2.3	Konzept zur industriellen Herstellung von Modulen mit kontaktierten Heterojunctionsolarzellen	36	30.04.2017	Konnte zeitlich nicht mehr realisiert werden, nicht erreicht

## 2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die finanziellen Mittel des Projekts wurden am Fraunhofer ISE im Wesentlichen für folgende Positionen verwendet:

Der größte Anteil der finanziellen Mittel wurde für **Investitionskosten** in Höhe von 1,92 Mio EUR aufgewandt. Hierbei fiel der größte Teil auf die PECVD-Anlage, die mit 1,85 Mio EUR zu Buche schlug.

Für **Personalmittel** wurden 1,09 Mio EUR verwendet. Die wissenschaftlich-technische Bearbeitung der Aufgabenstellungen in diesem Projekt wurde durch Mitarbeiter des Fraunhofer ISE durchgeführt. Hierbei wurde stark in den Bereichen der Entwicklung und Charakterisierung dünner funktionaler Schichten sowie Verschaltungstechnologie gearbeitet.

**Sachkosten** von 0,22 Mio EUR fielen im Projekt an. Damit wurden im Wesentlichen Silicium-Wafer, Materialien zur Herstellung von Solarzellenvorläufer sowie für Verschaltungstechnologie bezahlt.



### **3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Im Rahmen von INNOHET wurden am ISE Arbeiten zur Entwicklung von nass- und trockenchemischen Ozon und UV basierten Oxidationsprozessen zur Herstellung von Tunneloxidschichten, Inline Ozonreinigung, PECVD-Beschichtungsprozessen, Verschaltungstechnologie sowie Kostenkalkulationen durchgeführt. Es wurden im Zuge der Prozess- und Anlagenentwicklung zahlreiche Forschungschargen zur Untersuchung der besten Prozessbedingungen und zur Evaluation der Schichteigenschaften durchgeführt.

Innerhalb der im Rahmen des Forschungsprojekts beschafften PECVD-Beschichtungsanlage wurden mehrere Prozesse verwendet und entwickelt. Zudem wurde ein detailliertes Sicherheitkonzept zum Umgang mit Dotiergasen gemeinsam mit Singulus erarbeitet, das eine sehr wertvolle Grundlage für alle weiteren Arbeiten an PECVD Anlagen darstellt.

Es waren umfangreiche Arbeiten nötig, um zu den dargestellten Ergebnissen zu gelangen, die die Basis für weitere Forschungsarbeiten sein können.

### **4 Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Für die Verwertungsmöglichkeiten der Ergebnisse im Sinne einer kommerziellen Vermarktung der entwickelten Produktionsmaschinen sei hier auf den Projektabschlussbericht der Fa. Singulus Technologies (Germany) verwiesen.

Darüber hinaus ist hier die Verwertbarkeit der Ergebnisse für das Fraunhofer ISE dargestellt.

#### **Erfindungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte sowie deren Verwertungsmöglichkeiten**

Im Rahmen dieses Projektes erfolgten keine Schutzrechtsanmeldungen.

#### **Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende**

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten für die in diesem Vorhaben erzielten Ergebnisse sind als gut bis sehr gut einzuschätzen. Die Silicium Heterojunction Technologie gewinnt stetig an Marktanteil und einige neue Fertigungslinien entstehen, so dass hierfür erforderliche Anlagentechnologie vom Markt bei den Anlagenherstellern angefragt wird. Die Arbeiten zur industriellen Umsetzung mit dem im Rahmen des Projekts verwendeten Beschichtungssystem haben es ermöglicht grundlegend wichtige Dinge für die Konzeption von Produktionsanlagen zur Herstellung von Schichtsystemen für SHJ Solarzellen zu lernen.

Zur wirtschaftlichen Nutzung des Prozess- und Anlagen Knowhows sind hier allerdings noch weitere Forschungsschritte notwendig.

## **5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Die SHJ-Technologie wurde während der Durchführung des Projekts in einigen neuen industriellen oder Pilot- Produktionslinien eingesetzt. Dies zeigte, dass die im Projekt entwickelten Technologien sehr vielversprechend für eine nachgelagerte kommerzielle Verwertung der bei Singulus Technologies entwickelten Anlagenkonzepte sind.

Auch andere Forschungsinstitute sind auf dem Gebiet der SHJ-Solarzellen aktiv und haben, teilweise gemeinsam mit anderen Partnern, ebenfalls neue Technologien für SHJ-Solarzellen entwickelt. Beispielsweise sind von der Firma Meyer Burger Turnkey Lösungen für die Pilotproduktion sowie von anderen Herstellern ebenfalls Nasschemie, PECVD und PVD-Anlagen für die Herstellung von SHJ Solarzellen erhältlich.

Des Weiteren hat auch die Konkurrenz aus Asien über Toprunner Programme deutlich zugenommen, so dass Anlagenbau und damit verbundene Expertise vorangeschritten sind und sich somit erste Konkurrenz zur bisherigen Anlagentechnologie entwickelt.

Neben SHJ kommen auch immer mehr Poly-Silicium-basierte Ansätze für Solarzellen mit selektiven passivierten Kontakten auf den Markt. Das TRL für diese ist jedoch noch deutlich niedriger.

## **6 Veröffentlichung der Ergebnisse**

Im Rahmen von Innohet wurde folgende Publikation vorgenommen:

- 1.) T. Geipel, J. Kumm, M. Moeller, L. Kroely, A. Kraft, U. Eitner et al., "Low-temperature Interconnection of PVD-Aluminium Metallization", Energy Procedia, 98, 125–135 (2016).
- 2.) A. Moldovan, F. Feldmann, G. Krugel, M. Zimmer, J. Rentsch, M. Hermle et al., "Simple cleaning and conditioning of silicon surfaces with UV/Ozone sources", Energy Procedia, 55, 834–844 (2014).
- 3.) A. Moldovan, F. Feldmann, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Benick and M. Hermle, "Tunnel oxide passivated carrier-selective contacts based on ultra thin SiO<sub>2</sub> layers", Sol. Energy Mater. Sol. Cells(142), 123–127 (2015).

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Angermann, L. Korte, J. Rappich, E. Conrad, I. Sieber, M. Schmidt et al., "Optimisation of electronic interface properties of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells by wet-chemical surface pre-treatment: H/c-Si hetero-junction solar cells by wet-chemical surface pre-treatment", *Thin Solid Films*, 516(20), 6775–6781 (2008).
- [2] H. Angermann, "Chemische Konditionierung der Silicium-Oberfläche: Präparation und Charakterisierung von Wasserstoff-terminierten und naßchemisch oxidierten Si(111)- und Si(100)-Oberflächen" (Berlin, Germany).
- [3] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien and A. Röseler, "Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces", *Appl Surf Sci*, 235(3), 322–339 (2004).
- [4] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien and A. Röseler, "Wet-chemical passivation and characterization of silicon interfaces for solar cell applications", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83(4), 331–346 (2004).
- [5] L. Korte, E. Conrad, H. Angermann, R. Stangl and M. Schmidt, "Advances in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cell fabrication and characterization: H/c-Si heterojunction solar cell fabrication and characterization", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(6-7), 905–910 (2009).
- [6] A. A. Istratov, T. Buonassisi, R. J. McDonald, A. R. Smith, R. Schindler, J. A. Rand et al., "Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length", *J. Appl. Phys.*, 94(10), 6552 (2003).
- [7] M. Chemla, S. Durand-Vidal, S. Zanna, S. Petitdidier and D. Levy, "Silicon surface wet cleaning and chemical oxide growth by a novel treatment in aqueous chlorine solutions", *Electrochimica Acta*, 49(21), 3545–3553 (2004).
- [8] A. R. Martin, M. Baeyens, W. Hub, P. W. Mertens and B. O. Kolbesen, "Alkaline cleaning of silicon wafers: Additives for the prevention of metal contamination", *Microelectronic Engineering*, 45(2-3), 197–208 (1999).
- [9] A. Abbadie, S. Favier, C. Giroud and T. Billon, "Investigation of copper removal efficiency on reclaimed wafers with HF-based solutions", *Microelectronic Engineering*, 71(3-4), 310–320 (2004).
- [10] M. Meuris, P. W. Mertens, A. Opdebeeck, H. F. Schmidt, M. Depas, G. Vereecke et al., "The IMEC clean: A new concept for particle and metal removal on Si surfaces", *Solid State Technology*, 109–113 (1995).
- [11] Loewenstein, L.M. and P.W. Mertens, Adsorption of metal ions onto hydrophilic silicon surfaces from aqueous solution: effect of pH. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998. 145(8): p. 2841-7.
- [12] Morinaga, H., et al., "Behavior of ultrafine metallic particles on silicon wafer surface.", *Journal of The Electrochemical Society*(142(3)), 966–970 (1995).

- [13] M. Taguchi, E. Maruyama and M. Tanaka, "Temperature Dependence of Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells", *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(2), 814–818 (2008).
- [14] H. Fujiwara, T. Kaneko and M. Kondo, "Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 91(13), 133508 (2007).
- [15] A. Janotta, R. Janssen, M. Schmidt, T. Graf, M. Stutzmann, L. Görgens et al., "Doping and its efficiency in a-SiO<sub>x</sub>:H: H", *Phys. Rev. B*, 69(11), 115206 (2004).
- [16] F. Einsele, W. Beyer and U. Rau, "Annealing studies of substoichiometric amorphous SiO<sub>x</sub> layers for c-Si surface passivation", *phys. stat. sol. (c)*, 7(3-4), NA (2010).
- [17] D. Pysch, "Analyse von neuartigen Kontakten für die Vorderseite von Solarzellen" (Freiburg).
- [18] van Sark, W. G. J. H. M., "Methods of deposition of hydrogenated amorphous silicon for device applications", In: M. H. Francombe, Ed., *Thin Films and Nanostructures* (Academic Press, San Diego, CA, USA, 2002), pp. 1–215.
- [19] S.-Y. Lien, B.-R. Wu, J.-C. Liu and D.-S. Wu, "Fabrication and characteristics of n-Si/c-Si/p-Si heterojunction solar cells using hot-wire CVD", *Thin Solid Films*, 516(5), 747–750 (2008).
- [20] F. Einsele, P. J. Rostan, M. B. Schubert and U. Rau, "Recombination and resistive losses at ZnO/a-Si:H/c-Si interfaces in heterojunction back contacts for Si solar cells", *J. Appl. Phys.*, 102(9), 94507 (2007).
- [21] J. Sritharathikhun, S. Miyajima, A. Yamada and M. Konagai, "High quality i-a-SiO:H buffer layer for high efficiency p- $\mu$ c-SiO:H/n-c-Si heterojunction solar cells", 2009.
- [22] P. Cuony, M. Marending, Alexander, D. T. L., M. Boccard, G. Bugnon, M. Despeisse et al., "Mixed-phase p-type silicon oxide containing silicon nanocrystals and its role in thin-film silicon solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 97(21), 213502 (2010).
- [23] H. Fujiwara and M. Kondo, "Impact of epitaxial growth at the heterointerface of a-Si:H c-Si solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 90(1), 13503 (2007).
- [24] H. Fujiwara, T. Kaneko and M. Kondo, "Optimization of interface structures in crystalline silicon heterojunction solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(6-7), 725–728 (2009).
- [25] B. Strahm, Y. Andrault, D. Baetzner, C. Guérin, N. Holmes, M. Kobas et al., "Progress in silicon hetero-junction solar cell development and scaling for large scale mass production use", 2010, pp. 1286–1289.
- [26] N. Mingirulli, J. Haschke, R. Gogolin, R. Ferré, T. F. Schulze, J. Düsterhöft et al., "Efficient interdigitated back-contacted silicon heterojunction solar cells", *Phys. Status Solidi RRL*, 5(4), 159–161 (2011).
- [27] A. Grohe, "Einsatz von Laserverfahren zur Prozessierung von kristallinen Silizium-Solarzellen" (Konstanz).

- [28] J.-F. Nekarda, "Laser fired contacts (LFC) - Charakterisierung, Optimierung und Modellierung eines Verfahrens zur lokalen Rückseitenkontaktierung dielektrisch passivierter Siliziumsolarzellen" (Freiburg im Breisgau, 2012).
- [29] Louwen A, vanSark W, Schropp R, Faaij A, "A cost roadmap for silicon heterojunction solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016(147), 295–314.
- [30] A. Moldovan, "Ozone-based surface conditioning: Combining excellent surface passivation and industrial feasibility for SHJ Solar Cells" (Singapore, 2016).
- [31] A. Moldovan, T. Dannenberg, J. Temmler, L. Kroely, M. Zimmer and J. Rentsch, "Ozone-based surface conditioning focused on an improved passivation for Silicon Heterojunction solar cells", *Energy Procedia* (2016).
- [32] J. Kumm, H. Samadi, P. Hartmann, S. Nold, A. Wolf and W. Wolke, "Development of temperature-stable, solderable PVD rear metallization for industrial silicon solar cells", 2013, pp. 1287–1290.
- [33] DIN, "EN 50461: Solar cells - Datasheet information and product data for crystalline silicon solar cells", Beuth, Berlin, 2007.
- [34] D. K. Schroder, "Contact Resistance and Schottky Barriers", In: *Semiconductor material and device characterization* (2006), pp. 127–184.
- [35] H. Wirth, ""Tabbing-stringing quality control challenges"", *Photovoltaics International*(9) (2010).
- [36] e. a. J. Moyer, Ed., ""The role of silver contact paste on reliable connectivity systems"" (2010).
- [37] J. Kumm, D. Eberlein, P. Hartmann, W. Wolke, A. Wolf and R. Preu, "Investigation of methods for adhesion characterization of evaporated aluminum layers", 2013, pp. 1436–1440.
- [38] e. a. T. Geipel, ""Cure kinetics of electrically conductive adhesives for solar cell interconnection"", *IEEE Journal of Photovoltaics*(3(4)), 1208–1214 (2013).
- [39] I. e. a. Hinz, Ed., ""Characterization of electrical conductive adhesives (ECA) for the photovoltaic-industry"" (2012).
- [40] o. A., "Zwischenbericht zum Teilvorhaben am Fraunhofer ISE im Verbundprojekt INNOHET: Berichtszeitraum: 01.07.2014 – 31.12.2014" (2014).
- [41] o. A., "Consol Cell Edition Löttisch". <http://www.meyerburger.com/produkte-systeme/kompetenzen/verschalten/photovoltaik/verschaltung/consol-cell-edition/>.
- [42] D. Lu, Q.K. Tong and C. P. Wong, "Mechanisms underlying the unstable contact resistance of conductive adhesives", *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 22(3), 228–232 (1999).
- [43] IEC, "61215: 2005-04 Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval", 2005.

- [44] T. L. Yang, K. Y. Huang, S. Yang, H. H. Hsieh and C. R. Kao, "Growth kinetics of Ag<sub>3</sub>Sn in silicon solar cells with a sintered Ag metallization layer", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123, 139–143 (2014).
- [45] Y. Zemen, S. C. Schulz, H. Trommler, S. T. Buschhorn, W. Bauhofer and K. Schulte, "Comparison of new conductive adhesives based on silver and carbon nanotubes for solar cells interconnection", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109, 155–159 (2013).
- [46] H. H. Berger, "Contact resistance and contact resistivity", *Journal of The Electrochemical Society*, 119(4), 507–514 (1972).
- [47] J. G. J. Chern and W. G. Oldham, "Determining specific contact resistivity from contact end resistance measurements", *IEEE Electron Device Letters*, 5(5), 178–180 (1984).
- [48] K.N. Tu and K. Zeng, "Tin–lead (SnPb) solder reaction in flip chip technology", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 34(1), 1–58 (2001).
- [49] D. Eberlein, P. Schmitt and P. Voos, "Metallographic Sample Preparation of Soldered Solar Cells", *Practical Metallography*, 48(5), 239–260 (2011).
- [50] T. Laurila, V. Vuorinen and J. K. Kivilahti, "Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 49(1-2), 1–60 (2005).
- [51] H. K. Kim, K. N. Tu and P. A. Totta, "Ripening-assisted asymmetric spalling of Cu-Sn compound spheroids in solder joints on Si wafers", *Appl. Phys. Lett.*, 68(16), 2204 (1996).
- [52] P. Schmitt, P. Kaiser, C. Savio, M. Tranitz and U. Eitner, "Intermetallic phase growth and reliability of Sn-Ag-soldered solar cell joints", *Energy Procedia*, 27, 664–669 (2012).
- [53] A. Moldovan, F. Feldmann, G. Krugel, M. Zimmer, J. Rentsch, M. Hermle et al., "Simple Cleaning and Conditioning of Silicon Surfaces with UV/Ozone Sources", *Energy Procedia*, 55, 834–844 (2014).
- [54] G. F. Malgas, D. Adams, P. Nguyen, Y. Wang, T. L. Alford and J. W. Mayer, "Investigation of the effects of different annealing ambients on Ag/Al bilayers: Electrical properties and morphology", *J. Appl. Phys.*, 90(11), 5591 (2001).
- [55] "Zwischenbericht zum Teilvorhaben am Fraunhofer ISE im Verbundprojekt INNOHET: Berichtszeitraum: 01.01.2015 – 30.06.2015" (2015).
- [56] "Zwischenbericht zum Teilvorhaben am Fraunhofer ISE im Verbundprojekt INNOHET: Berichtszeitraum: 01.07.2014 – 31.12.2014" (2015).
- [57] T. Geipel, J. Kumm, M. Moeller, L. Kroely, A. Kraft, U. Eitner et al., "Low temperature interconnection of PVD-Aluminium metallization", *Energy Procedia* (accepted).